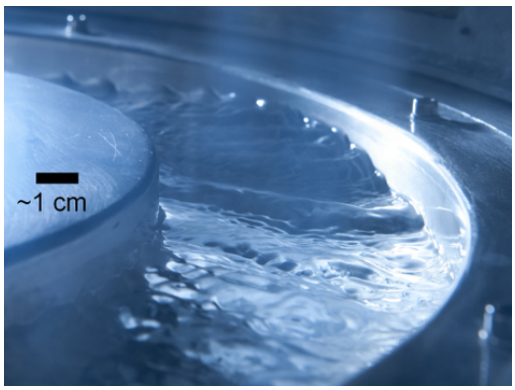
F54 *Gasaustausch*

Wechselwirkung zwischen Ozean und Atmosphäre

im Aeolotron–Labor
Arbeitsgruppe Prof. Dr. Bernd Jähne
Institut für Umweltphysik
Uni Heidelberg



Hier finden Sie das Labor:

Institut für Umweltphysik
Im Neuenheimer Feld 229
1. Stock, Raum 165

Falls die Flurtür verschlossen ist, können Sie anrufen:

von extern	06221 54−6403
und von intern (z.B. im Fahrstuhl)	6403

Stand 20. Oktober 2015

Kurzbeschreibung

Anhand des Versuchs soll ein Einblick in die grundlegenden Mechanismen des Gasaustauschs zwischen Atmosphäre und Ozean ermöglicht werden. Dazu werden an einem ringförmigen Wind–Wellen–Kanal die Austauschgeschwindigkeit von Kohlenstoffdioxid zwischen Luft und Wasser durch Leitfähigkeits– und pH–Messungen gemessen. Der pH–Wert wird mittels optischer Absorptionsspektroskopie und pH-Indikatoren bestimmt. Mit dem Versuchen sind folgende Lernziele verknüpft:

1. Grundlegendes Verständnis der Austauschgeschwindigkeit von Gasen zwischen Luft und Wasser
    - der Einfluss von Wind, Wellen und Oberflächenfilmen
2. Einblicke in die Karbonatchemie im Ozean
    - der Einfluss des pH-Werts
    - Beeinflusst die Reaktivität von Kohlendioxid die Austauschgeschwindigkeit?
3. Erlernen von modernen (optischen) Messmethoden in der Umweltphysik
    - Leitfähigkeitsmethode versus Absorptionsspektroskopie mit pH-Indikator
    - Wellenmessung
4. ... und natürlich die computergestützte Versuchsdurchführung und Auswertung.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **4**

2 Physikalische Grundlagen **5**
2.1 Gasaustausch zwischen Luft und Wasser 5
2.1.1 Bedeutung der Grenzschicht 5
2.1.2 Transferwiderstand und Analogie zum Ohmschen Widerstand . 5
2.1.3 Das Filmmodell 7
2.1.4 Netto-Fluss und Transfergeschwindigkeit 7
2.1.5 Antreibende Konzentrationsunterschiede und Löslichkeit 7
2.1.6 Transfergeschwindigkeit und Transferwiderstand 8
2.1.7 Transfergeschwindigkeit und Richtung des Flusses im Filmmodell 8
2.1.8 Wichtige Einflussgrößen für den Gasaustausch 10
2.1.9 Einfluss der Wahl des Gasaustausch-Modells 12

3 Chemische Grundlagen **13**
3.1 Übersicht der relevanten chemischen Stoffe und Bezeichnungen 13
3.2 Schreibweise der Konzentrationen 13
3.3 Massenwirkungsgesetz 13
3.4 pK-Werte und der pH-Wert 14
3.5 Das Karbonatsystem 15
3.6 VE-Wasser und das Meer-Modell-Wasser 16
3.6.1 Ladungserhaltung 16

4 Methoden zur Bestimmung der CO_2-Konzentration **17**
4.1 Leitfähigkeits-Methode 17
4.2 pH-Indikator-Methode 18
4.2.1 Absorptionsspektroskopie mit pH-Indikator 19

5 Massenbilanzmethode zur Bestimmung der Transfergeschwindigkeit **21**
5.1 Boxmodell für eine Evasionsmessung mit hoher Spülrate 21

6 Versuchsaufbau **22**
6.1 Der kleine ringförmige Wind-Wellen-Kanal 22
6.1.1 Wasserrinne 24
6.1.2 Luftraum 24
6.1.3 Wind-Generator 24
6.1.4 Begasungseinheit 24
6.1.5 Skimmer 25
6.1.6 Wasserkreisläufe 26
6.1.7 Effektive Wassersäule 26
6.1.8 Injektionszugang 26
6.1.9 Absorptionsspektrometer 27
6.2 Wellenneigungs-Messung 27

7 Fragenkatalog **29**

8 Versuchsdurchführung **30**
8.1 Versuchsablauf 30

9 Versuchsauswertung **34**

1 Einleitung

Der Ozean spielt im globalen Kohlenstoffkreislauf eine wichtige Rolle, sowohl als Senke als auch als Quelle für atmosphärisches CO_2, sowie als größtes Reservoir. In Abbildung 1 aus dem IPCC-Bericht 2007 [12, S. 515] addieren sich die *natürlichen Flüsse* (-70 GtC/y + 70.6 GtC/y) und *anthropogenen Flüsse* (-22.2 GtC/y + 20 GtC/y) zu einer jährlichen Netto-Aufnahme des Ozeans von 1.6 GtC[1] mit Unsicherheiten von mehr als $\pm$20%. Wenn man Klimaprognosen machen oder auch nur die Unsicherheiten verstehen will, ist es wichtig ein Verständnis des Gasaustauschs zwischen Ozean und Atmosphäre zu erlangen.

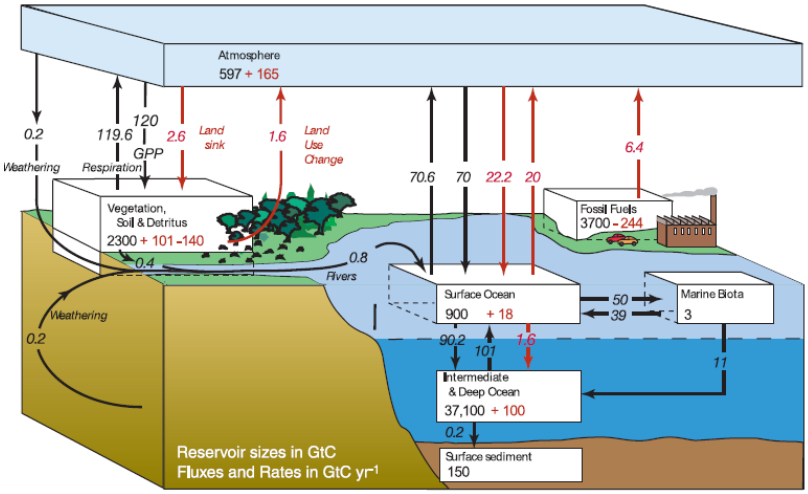


Abbildung 1: Der Kohlenstoffkreislauf in den 1990er Jahren. Quelle: IPCC (2007) [12, S. 515]

Der Gasaustausch, d.h. der Massenfluss eines Gases durch die Wasseroberfläche, wird zum einen bestimmt durch die Abweichung der Konzentrationen beidseitig der Grenzfläche vom Gleichgewichtszustand und zum anderen durch die Geschwindigkeit des Gasaustauschs. Die Geschwindigkeit des Gasaustauschs, auch *Transfergeschwindigkeit* genannt, hängt insbesondere von der Stärke der oberflächennahen Turbulenz ab, die wiederum – direkt oder indirekt – von Wind, Wellen, Oberflächenfilmen, Regen (und anderem) abhängt.
Den oben erwähnten Abschätzungen der globalen CO_2-Flüsse liegen empirische Formeln zugrunde mit denen man aus der Windgeschwindigkeit auf die Transfergeschwindigkeit schließt. Diese auf Windgeschwindigkeit basierenden Parametrisierungen sind ein pragmatischer Ansatz, weil Windmessungen von Bojen, Schiffen oder Satelliten global verfügbar sind. Diese Parametrisierungen sind aber auch sehr ungenau. Ein Hauptgrund dafür liegt in der Bedeutung des kleinen Wörtchens *oberflächennah*. Hiermit ist der erste Millimeter beidseitig der Wasseroberfläche gemeint, denn für den Austausch von Gas ist es entscheidend, wie dick die Schicht ist, durch die das Gas diffundieren muss, bis es durch Wirbel (Turbulenz) effektiver verteilt wird. Wind hat auf diese Grenzschicht zwar einen starken Einfluss, dieser Einfluss ist aber eher indirekt. In diesem Praktikumsversuch werden Sie unter Umständen die Erfahrung machen können,

[1] GtC = Gigatonne Kohlenstoff

dass bei der gleichen Windgeschwindigkeit sehr verschiedene Transfergeschwindigkeiten gemessen werden, und zwar wenn sich der dämpfende Einfluss eines Oberflächenfilms auf die Zentimeter und Millimeter großen Wellen bemerkbar macht.
Um Gasaustausch besser erfassen zu können, ist es wichtig, die physikalischen Mechanismen genauer zu untersuchen und etwas über ihre Signifikanz für den Gasaustausch zu lernen. In unserer Arbeitsgruppe *Gasaustausch und Wellen* werden Laborexperimente (von Zeit zu Zeit auch Feldexperimente) zur Erforschung der Physik hinter den Austauschprozessen durchgeführt. Der kleine *ringförmige Wind-Wellenkanal*[2], an dem dieser Praktikumsversuch durchgeführt wird, wurde dazu Ende der 1970er bis Ende der 1980er Jahre eingesetzt. Es wurde beispielsweise der starke Einfluss von Oberflächenfilmen auf den Gasaustausch entdeckt und der Übergang von einer glatten zur rauen Wasseroberfläche (d.h. der *Umschlag des Schmidtzahl-Exponenten* n, siehe Abschnitt 2.1.9) untersucht [7].

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Gasaustausch zwischen Luft und Wasser

2.1.1 Bedeutung der Grenzschicht

Der Transport von Gasen (aber auch Impuls und Wärme) in einem Fluid kann im Allgemeinen in einen diffusiven Anteil und einen turbulenten Anteil aufgeteilt werden. In den meisten Fällen ist fernab von Grenzflächen der turbulente Transport durch große und kleine Wirbel sehr viel effektiver als der diffusive Transport durch die Molekülbewegungen. Durch die Grenzfläche zwischen zwei Fluiden mit stark unterschiedlichen Dichten (wie Luft und Wasser) können Wirbel jedoch nicht ohne Weiteres hindurchgreifen. Die maximale Größe der Wirbel ist dann durch den Abstand zur Oberfläche limitiert. Wenn die Wirbel nahe der Grenzfläche sehr klein werden, wird die Viskosität bedeutsam und ganz in der Nähe der Grenzfläche ist dann der turbulente Transport nicht mehr effektiv gegenüber dem diffusiven Transport. Diese Zonen reduzierter Turbulenz sind in in Abbildung 2**a)** skizziert. Da der diffusive Transport eher langsam ist, besitzt die Grenzschicht, durch die das Gas diffundieren muß den größten Transferwiderstand.

2.1.2 Transferwiderstand und Analogie zum Ohmschen Widerstand

Eine einfache Veranschaulichung der relativen Bedeutung der Transportregime und deren assoziierte Transferwiderstände für die Konzentrationsprofile folgt aus der Analogie zur Reihenschaltung von Widerständen, siehe Abbildung 2**b)**, von der wir im Folgenden Gebrauch machen wollen. Es gilt bekanntlich $I = U/R$, wobei die Spannung U der Konzentrationsdifferenz Δc und der Strom I dem Netto-Fluss j des Gases durch die Oberfläche entspricht. Wenn einer der Widerstände klein ist, fällt über ihn nur ein Bruchteil der Spannung ab. Genau so verhält es sich auch mit dem Abfall der Konzentration über eine Zone mit kleinem Transferwiderstand. Wenn die Widerstände R_2 und R_3 (in den Zonen der reduzierten Turbulenz) sehr viel größer sind als die Widerstände R_1 und R_4 (siehe Abbildung 2**b)**), dann können Letztere für die Bestimmung des Gesamtwiderstands vernachlässigt werden.

[2] auch liebevoll *Windmühle* genannt

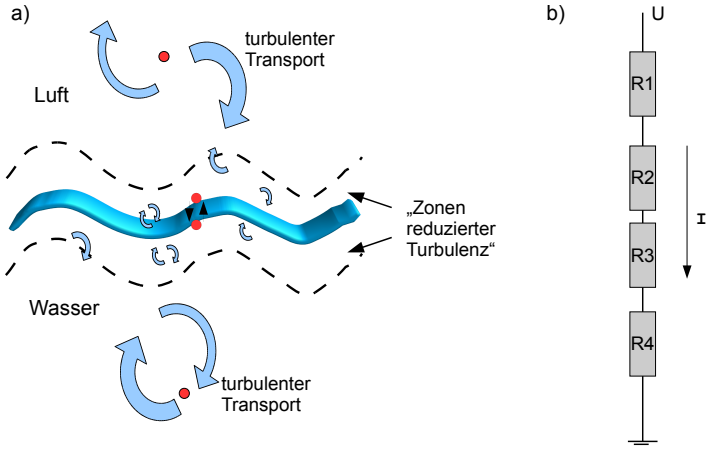


Abbildung 2: **a)** Aufteilung der Luft-Wasser Grenzfläche in verschiedene Zonen. Fernab der Wasseroberfläche dominiert der turbulente Transport. Nahe der Oberfläche existieren Grenzschichten mit reduzierter Turbulenz, in denen molekulare Diffusion gegenüber turbulentem Transport überwiegt. **b)** Analogie zu einer Reihenschaltung von Widerständen, siehe Text.

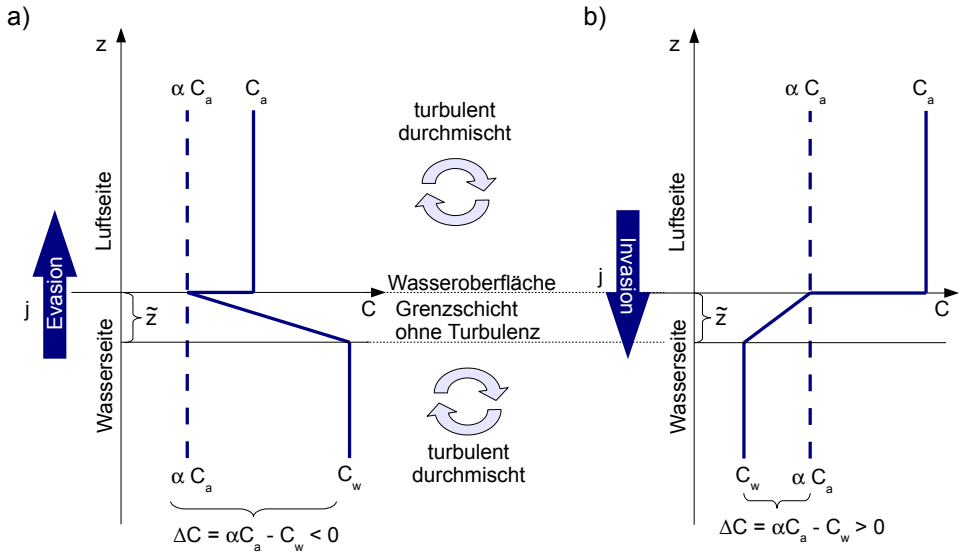


Abbildung 3: Konzentrationsverlauf im *Filmmodell* für Evasion (**a)**) und Invasion (**b)**). Die Löslichkeit ist in beiden Fällen $\alpha = 0,5$.

2.1.3 Das Filmmodell

In der Praxis zeigt sich, dass der Transferwiderstand durch die luftseitige Grenzschicht für schlecht lösliche Gase (z.B. CO_2) gegenüber dem Widerstand der wasserseitigen Grenzschicht ebenfalls vernachlässigt werden kann. Man spricht in diesem Fall von *wasserseitig kontrolliertem Gasaustausch*, bzw. einem *wasserseitig kontrolliertem Tracer*. Dass wir die Transferwiderstände im Luftraum, in der luftseitigen Grenzschicht und im Wasserkörper gegenüber dem Transferwiderstand in der wasserseitigen Grenzschicht vernachlässigen, ist gleichbedeutend mit der Annahme, dass außer in der wasserseitigen Grenzschicht die Konzentrationen in den Bereichen jeweils konstante Werte annehmen. Wenn in der wasserseitigen Grenzschicht ausschließlich (tiefen**un**abhängige) molekulare Diffusion stattfindet, hängt die Konzentration im stationären Fall linear von der Tiefe z ab. Diese denkbar einfachste Beschreibung des Gasaustauschs entspricht dem *Filmmodell* welches in Abbildung 3 skizziert ist. Obwohl die Darstellung der Wasseroberfläche als eine flache, feste Grenzfläche und die Anwesenheit von einer einheitlichen dünnen Schicht physikalisch unrealistisch sind, ist dieses Modell ein guter (weil einfacher) Startpunkt für die weitere Diskussion.

2.1.4 Netto-Fluss und Transfergeschwindigkeit

Der Netto-Fluss j eines Gases durch die wasserseitige Schicht ist gegeben durch das Produkt des antreibenden Konzentrationsabfalls $\alpha c_a - c_w$ (s. Abschnitt 2.1.5) und der Transfergeschwindigkeit k (s. Abschnitt 2.1.6)

$$j = k\Delta c = k \cdot (\alpha c_a - c_w). \tag{1}$$

Wir gehen vereinfachend davon aus, dass es keine Gradienten der Konzentration in horizontaler Richtung gibt. Der Netto-Fluss hat folglich nur eine von Null verschiedene konstante z-Komponente.

2.1.5 Antreibende Konzentrationsunterschiede und Löslichkeit

In Gleichung (1) ist der antreibende Konzentrationsabfall über die Grenzschicht $\Delta c = \alpha c_a - c_w$ und nicht etwa $c_a - c_w$, da Gase im Wasser eine gewisse Löslichkeit besitzen. Die Löslichkeit α eines Gases im Wasser ist das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen

$$\alpha \equiv \frac{c_w}{c_a} \qquad \text{im Gleichgewicht.} \tag{2}$$

Direkt an der Wasseroberfläche ist die wasserseitig Konzentration (quasi immer, d.h. instantan) im thermodynamischen Gleichgewicht mit der luftseitigen Konzentration, so dass der Konzentrationsverlauf an der Phasengrenze einen Sprung um den Faktor α macht, siehe Abbildung 3. Die Löslichkeit ist temperaturabhängig. Für CO_2 ist α für verschiedene Temperaturen in Abbildung 4 aufgelistet. Da verschiedene Einheiten für die Konzentrationen gebräuchlich sind, gibt es in dieser Tabelle zwei Spalten für α. Es folgt ein Rechenbeispiel:

Für $T = 20°$C wird in Spalte 7 die Löslichkeit mit $\alpha_1 = 0.0391$ mol/Liter und in Spalte 8 mit $\alpha_2 = 0.94$ Liter/Liter angegeben. Nehmen wir an, die wasserseitige Konzentration sei $c_w = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/Liter. Dann folgt für die luftseitige Gleichgewichtskonzentration $c_a = c_w/\alpha_1 = 0.0256 = 25600$ ppm. Man kann auch den Wert aus Spalte 8 verwenden und erhält $c_a = c_w/\alpha_2 = 1.06 \cdot 10^{-3}$ mol/Liter. Dies kann durch $\frac{p}{RT} \approx \frac{1}{24}$ mol/Liter geteilt werden, um wieder den Partialdruck $c_a = 1.06 \cdot 10^{-3} \cdot 24 = 0.0254 = 25400$ ppm zu erhalten, wobei hier der Druck $p = 1013$ mbar, die ideale Gaskonstante $R = 8.314$ J/(K mol) und die Temperatur $T = 293$ K eingesetzt wurden.

Die Umrechnung der Löslichkeit in andere Einheiten wird beispielsweise von Sander [11] erläutert.

2.1.6 Transfergeschwindigkeit und Transferwiderstand

Die Transfergeschwindigkeit k (mit Einheit Länge pro Zeit) charakterisiert die Geschwindigkeit des Gasaustauschs und spiegelt die fluiddynamischen Bedingungen an der Wasseroberfläche wieder. Die Transfergeschwindigkeit ist äquivalent zur Leitfähigkeit eines elektrischen Leiters. Formal lässt sie sich mit der effektiven Diffusionskonstante $(\mathcal{D} + K(z))$ verknüpfen, wobei $\mathcal{D}$ die molekulare Diffusionskonstante und $K(z)$ die tiefenabhängige turbulente Diffusionskonstante ist (siehe Gradientenansatz zur turbulenten Diffusion z.B. in Roedel [10, Kapitel 6.4.3, Gleichung (6.156)]). Setzt man die effektive Diffusionskonstante in das erste Fick'sche Gesetz ein, d.h.

$$j = -\left(\mathcal{D} + K(z)\right) \frac{\partial c}{\partial z}, \tag{3}$$

dann folgt mit Gleichung (1) für den Transferwiderstand

$$\frac{1}{k} = -\int \frac{1}{\mathcal{D} + K(z)} dz, \tag{4}$$

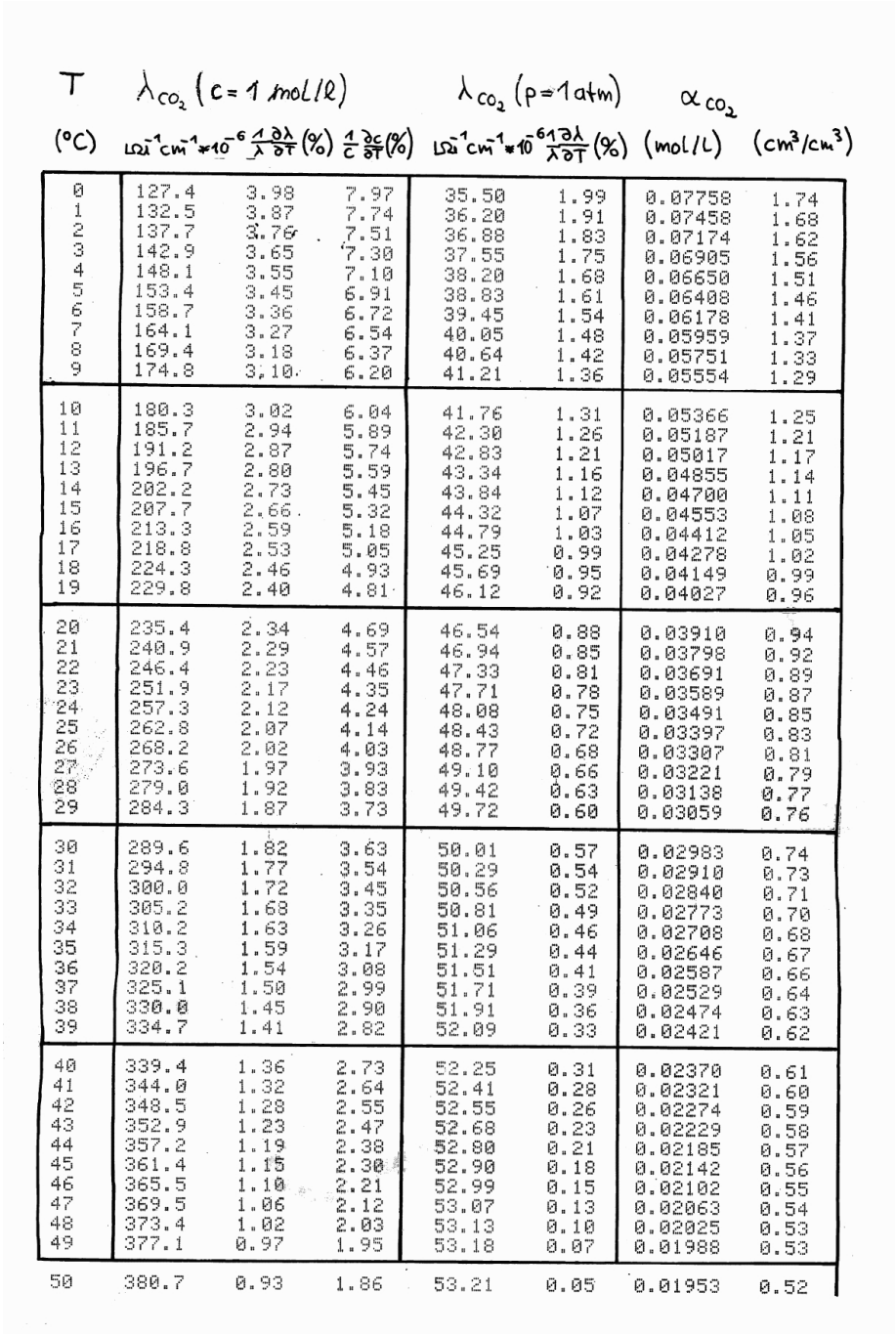
beziehungsweise für die Transfergeschwindigkeit

$$k = \frac{1}{-\int \frac{1}{\mathcal{D}+K(z)} dz}. \tag{5}$$

Als integrale Größe ist k relativ einfach messbar, während $K(z)$ experimentell nur schwer zugänglich ist. Durch Integration über verschiedene Höhenbereiche $[z_a \ldots z_b]$, kann man den Transferwiderstand bei bekanntem $K(z)$ auch für verschiedene Zonen getrennt berechnen.

2.1.7 Transfergeschwindigkeit und Richtung des Flusses im Filmmodell

Im oben eingeführten Filmmodell ist die Intensität der Turbulenz eine stufenartige Funktion. Innerhalb der Grenzschicht wird $K(z) = 0$ und außerhalb der Grenzschicht wird $K(z) = \infty$ angenommen. Im Integral von $z = -\infty$ bis $z = +\infty$ aus Gleichung (4) bleibt dann nur noch der Beitrag aus der wasserseitigen Grenzschicht zwischen $-\tilde{z} < z \leq 0$ bestehen



T (°C)	λ_{CO_2} (c = 1 mol/l) $\Omega^{-1}cm^{-1}*10^{-6}$	$\frac{1}{\lambda}\frac{\partial\lambda}{\partial T}$ (%)	$\frac{1}{c}\frac{\partial c}{\partial T}$ (%)	λ_{CO_2} (p = 1 atm) $\Omega^{-1}cm^{-1}*10^{-6}$	$\frac{1}{\lambda}\frac{\partial\lambda}{\partial T}$ (%)	α_{CO_2} (mol/L)	α_{CO_2} (cm^3/cm^3)
0	127.4	3.98	7.97	35.50	1.99	0.07758	1.74
1	132.5	3.87	7.74	36.20	1.91	0.07458	1.68
2	137.7	3.76	7.51	36.88	1.83	0.07174	1.62
3	142.9	3.65	7.30	37.55	1.75	0.06905	1.56
4	148.1	3.55	7.10	38.20	1.68	0.06650	1.51
5	153.4	3.45	6.91	38.83	1.61	0.06408	1.46
6	158.7	3.36	6.72	39.45	1.54	0.06178	1.41
7	164.1	3.27	6.54	40.05	1.48	0.05959	1.37
8	169.4	3.18	6.37	40.64	1.42	0.05751	1.33
9	174.8	3.10	6.20	41.21	1.36	0.05554	1.29
10	180.3	3.02	6.04	41.76	1.31	0.05366	1.25
11	185.7	2.94	5.89	42.30	1.26	0.05187	1.21
12	191.2	2.87	5.74	42.83	1.21	0.05017	1.17
13	196.7	2.80	5.59	43.34	1.16	0.04855	1.14
14	202.2	2.73	5.45	43.84	1.12	0.04700	1.11
15	207.7	2.66	5.32	44.32	1.07	0.04553	1.08
16	213.3	2.59	5.18	44.79	1.03	0.04412	1.05
17	218.8	2.53	5.05	45.25	0.99	0.04278	1.02
18	224.3	2.46	4.93	45.69	0.95	0.04149	0.99
19	229.8	2.40	4.81	46.12	0.92	0.04027	0.96
20	235.4	2.34	4.69	46.54	0.88	0.03910	0.94
21	240.9	2.29	4.57	46.94	0.85	0.03798	0.92
22	246.4	2.23	4.46	47.33	0.81	0.03691	0.89
23	251.9	2.17	4.35	47.71	0.78	0.03589	0.87
24	257.3	2.12	4.24	48.08	0.75	0.03491	0.85
25	262.8	2.07	4.14	48.43	0.72	0.03397	0.83
26	268.2	2.02	4.03	48.77	0.68	0.03307	0.81
27	273.6	1.97	3.93	49.10	0.66	0.03221	0.79
28	279.0	1.92	3.83	49.42	0.63	0.03138	0.77
29	284.3	1.87	3.73	49.72	0.60	0.03059	0.76
30	289.6	1.82	3.63	50.01	0.57	0.02983	0.74
31	294.8	1.77	3.54	50.29	0.54	0.02910	0.73
32	300.0	1.72	3.45	50.56	0.52	0.02840	0.71
33	305.2	1.68	3.35	50.81	0.49	0.02773	0.70
34	310.2	1.63	3.26	51.06	0.46	0.02708	0.68
35	315.3	1.59	3.17	51.29	0.44	0.02646	0.67
36	320.2	1.54	3.08	51.51	0.41	0.02587	0.66
37	325.1	1.50	2.99	51.71	0.39	0.02529	0.64
38	330.0	1.45	2.90	51.91	0.36	0.02474	0.63
39	334.7	1.41	2.82	52.09	0.33	0.02421	0.62
40	339.4	1.36	2.73	52.25	0.31	0.02370	0.61
41	344.0	1.32	2.64	52.41	0.28	0.02321	0.60
42	348.5	1.28	2.55	52.55	0.26	0.02274	0.59
43	352.9	1.23	2.47	52.68	0.23	0.02229	0.58
44	357.2	1.19	2.38	52.80	0.21	0.02185	0.57
45	361.4	1.15	2.30	52.90	0.18	0.02142	0.56
46	365.5	1.10	2.21	52.99	0.15	0.02102	0.55
47	369.5	1.06	2.12	53.07	0.13	0.02063	0.54
48	373.4	1.02	2.03	53.13	0.10	0.02025	0.53
49	377.1	0.97	1.95	53.18	0.07	0.01988	0.53
50	380.7	0.93	1.86	53.21	0.05	0.01953	0.52

Abbildung 4: Temperaturabhängigkeit der Äquivalenzleitfähigkeiten und Löslichkeiten. Quelle: Jähne [6]. Die Spalte für α die mit der Einheit mol/Liter gekennzeichnet ist, gibt die wasserseitige CO_2 Gleichgewichtskonzentration an, die sich bei 100% CO_2 Atmosphäre einstellen würde. Die mit cm^3/cm^3 gekennzeichnete Spalte gibt den Wert der dimensionslosen Löslichkeit an und entspricht der Größe aus Gleichung (2) wenn sowohl c_w als auch c_a in Einheiten von mol/Liter verwendet werden, siehe auch das Rechenbeispiel in Abschnitt 2.1.5

$$\frac{1}{k} = \quad + \int_{-\infty}^{-\tilde{z}} \frac{1}{\mathcal{D}+\infty} dz + \int_{-\tilde{z}}^{0} \frac{1}{\mathcal{D}} dz + \int_{0}^{\infty} \frac{1}{\mathcal{D}+\infty} dz. \tag{6}$$

Die resultierende Transfergeschwindigkeit ist folglich invers proportional zur Dicke $\tilde{z}$ der Grenzschicht

$$k = \frac{\mathcal{D}}{\tilde{z}}. \tag{7}$$

Bei gegebenem Konzentrationsunterschied zwischen Luft und Wasser folgt ein erhöhter Fluss, wenn die Grenzschicht dünner wird. Dieses Ergebnis erhält man natürlich auch, wenn man in $j = -\mathcal{D}\frac{\partial c}{\partial z}$ den Konzentrationsgradienten in der Grenzschicht durch $\frac{\partial c}{\partial z} = \frac{\alpha c_a - c_w}{-\tilde{z}}$ ausdrückt und dies in Gleichung (1) einsetzt. Mit Gleichung (6) wurde der allgemeinere Weg illustriert, der auch mit beliebigem Tiefenprofil $K(z)$ funktioniert.
Das Vorzeichen von j, d.h. die Richtung des Netto-Flusses, richtet sich nach dem Konzentrationsgradienten. In Abbildung 3 sind dazu zwei Fälle eingezeichnet. Im Fall **a)** ist die Konzentration c_w im Wasser größer als die Gleichgewichtskonzentration αc_a. Der Netto-Fluss ist also in Richtung vom Wasser zur Luft und wir sprechen von *Evasion*. Im Fall **b)** ist die Situation genau umgekehrt, also $c_w < \alpha c_a$. Gas gelangt dann von der Luft ins Wasser. Dies nennt man *Invasion*.

2.1.8 Wichtige Einflussgrößen für den Gasaustausch

Der Gasaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre wird durch eine Reihe von Faktoren direkt oder indirekt beeinflusst. Abbildung 5 zeigt eine schematische Übersicht verschiedener Einflußgrößen. Wellen haben einen entscheidenden Einfluss auf die Transfergeschwindigkeit, da kleinskaliges Wellenbrechen (microscale breaking) wesentlich zur oberflächennahen Turbulenz beitragen kann. Auch die Blasenwolken durch das Brechen größerer Wellen (whitecaps) können einen signifikanten Effekt haben. Einerseits findet Gasaustausch dann direkt an der Blasenoberfläche statt, andererseits erzeugen die Blasenwolken Turbulenz durch ihren Auftrieb. Sowohl Blasen als auch kleinskalige Wellen werden stark durch Oberflächenfilme beeinflusst, da diese die hydrodynamischen Randbedingungen entscheidend beeinflussen können. Das Wellenfeld hängt primär vom Wind ab. Dabei ist nicht nur die Windgeschwindigkeit, sondern auch die Dauer und Überstreichlänge (Fetch) des Windes sowie die Windrichtung wichtig. In Abbildung 6 sind gemessene Transfergeschwindigkeiten als Funktion der Windgeschwindigkeit dargestellt. Selbst mono-molekulare[3] Oberflächenfilme haben einen entscheidenden Einfluss auf das Wellenfeld und damit indirekt auf den Gasaustausch. An den unterschiedlichen Kurven, die bei Zugabe einer oberflächenaktiven Substanz (Triton X100) gemessen wurden, ist deutlich zu erkennen, dass die Windgeschwindigkeit nicht der alles entscheidende Parameter für die Transfergeschwindigkeit ist.
Es ist experimentell schwierig, Oberflächenfilme zu vermeiden. Selbst gereinigtes Wasser enthält einige oberflächenaktive Substanzen, die sich mit der Zeit als Film an der

[3] d.h. eine einzige Schicht von Molekülen

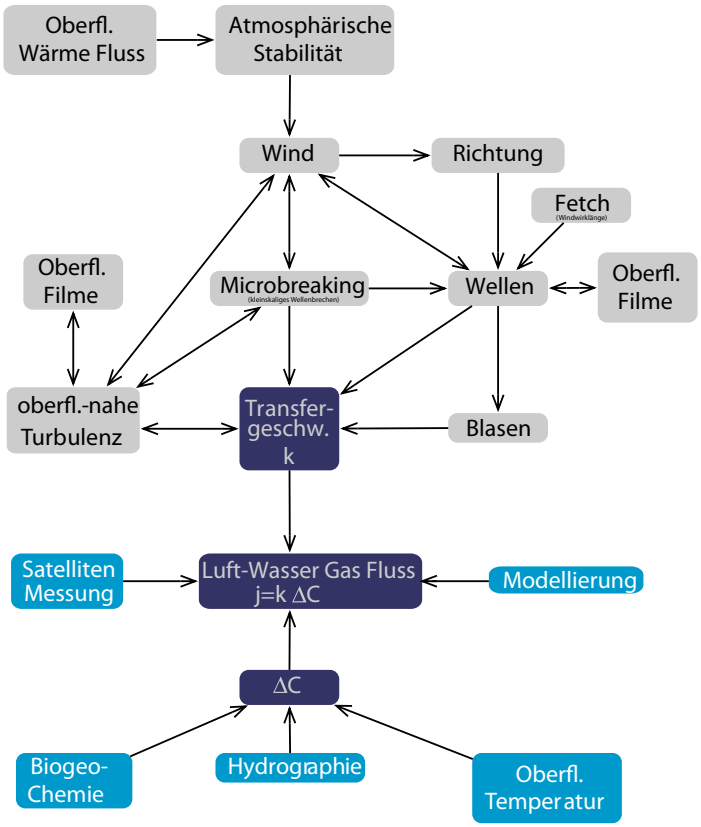


Abbildung 5: Faktoren, die den Gasaustausch beeinflussen. Quelle: McGillis `http://solas-int.org/resources/downloads/airseaflux.pdf` ins Deutsche übertragen.

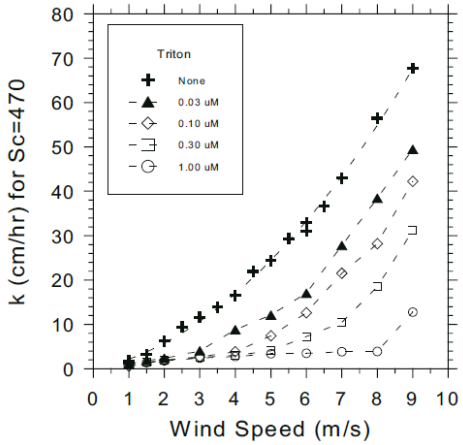


Abbildung 6: Beispiel für den Einfluss von Oberflächenfilmen auf den Gasaustausch. Quelle: Frew et al. [4]

Oberfläche ansammeln. Die Oberflächenfilme in dem Praktikumsversuch können von Zeit zu Zeit mit einem Skimmer (siehe Abschnitt 6.1.5) abgesaugt werden. Durch den Einsatz des Skimmers wird jedoch zusätliche Turbulenz erzeugt und die Wasserhöhe im Kanal nimmt. Daher ist es nicht angebracht, den Skimmer kontinuiertlich einzusetzen. Stattdessen kann die Oberflächenreinheit in den Zeiten zwischen den Skim-Vorgängen durch Beobachtung des Wellenfelds kontrolliert werden. Hierzu kann der zeitliche Verlauf der Energiedichte des Wellenfelds (mean squared slope mss) mittels eines optischen Verfahrens gemessen werden, siehe Abschnitt 6.2.

2.1.9 Einfluss der Wahl des Gasaustausch-Modells

Im Vorangegangenem haben wir uns auf die Beschreibung des einfachsten Modells für den Gasaustausch, d.h. des Filmmodells, beschränkt. Es existieren noch einige andere alternative Modelle, siehe z.B. Degreif [2, Kapitel 2.5, S. 30ff] oder Jähne [6, Kapitel 2.3, S. 34ff]. Die Messung der CO_2-Transfergeschwindigkeit in diesem Versuch ist nicht unbedingt[4] abhängig unseren Modellvorstellungen für die Transportprozesse. Die Modelle haben jedoch Einfluß auf die Form der *Schmidtzahl-Skalierung*, die angewandt wird, um von der Transfergeschwindigkeit eines Tracers A auf die Transfergeschwindigkeit eines anderen Tracers B (mit verschiedener Diffusionskonstante) umzurechnen. Für das Film-Modell folgt eine Schmidtzahl-Skalierung gemäß

$$\frac{k_\mathsf{A}}{k_\mathsf{B}} = \left(\frac{Sc_\mathsf{A}}{Sc_\mathsf{B}}\right)^{-1} \qquad \text{Film-Modell,} \tag{8}$$

wobei die Schmidtzahl definiert ist als das Verhältnis der Diffusionskonstanten des Impulses (d.h. der kinematischen Viskosität ν) zur Diffusionskonstante des Tracers D, also $Sc = \frac{\nu}{D}$. Bei der Schmidtzahlskalierung kürzt sich die Viskosität heraus, so dass im Endeffekt in Gleichung (8) das Verhältnis der Tracer-Diffusionskonstanten steht. Für das sogenannte *Oberflächenerneuerungs-Modell*, bei dem von sporadischen Erneuerungen des Wassers an der Oberfläche ausgegangen wird, folgt die Schmidtzahl-Skalierung

$$\frac{k_\mathsf{A}}{k_\mathsf{B}} = \left(\frac{Sc_\mathsf{A}}{Sc_\mathsf{B}}\right)^{-0.5} \qquad \text{Oberflächenerneuerungs-Modell.} \tag{9}$$

Aus dem Vergleich der Skalierungen sieht man, dass der Schmidtzahl-Exponent für beide Modelle verschieden ist. Dementsprechend ändern sich auch die Vorhersagen, die man aus Messung eines Tracers für einen anderen Tracer gewinnen kann. Experimentell und theoretisch hat sich gezeigt, dass das Film- und das Oberflächenerneuerungsmodell die Grenzen darstellen, zwischen denen die wirklichen Verhältnisse liegen müssen [6]. Die Abhängigkeit des effektiven Schmidtzahl-Exponenten von weiteren mebaren Größen wie z.B. dem Impulseintrag vom Wind in die Wellen, der Energie- und Impulsverteilung im Wellenfeld, der turbulenten Dissipation kinetischer Energie, der Anzahl und Größenverteilung von Luftblasen im Wasser, ... ist Gegenstand aktueller Forschung. Zusammenfassend: Auf die direkte Messung der Transfergeschwindigkeit von CO_2 in unserem Versuch hat unsere Modellvorstellung vom Gasaustausch keinen Einfluss, zumindest solange die Massenbilanz stimmt. Aus praktischen Gründen[5] werden allerdings häufig Ersatz-Tracer verwendet und die geeignete Wahl eines Modells ist dann

[4] d.h. zumindest solange die Massenbilanz in Kapitel 5 korrekt bleibt

[5] z.B.: einfacher/genauer/schneller zu messen, weniger natürliche Hintergrundkonzentration, keine chemischen Reaktionen, ...

wichtig für die Schmidtzahl-Skalierung. Es existiert bislang kein Modell, welches den Gasaustausch für alle natürlichen Bedingungen einheitlich und angemessen beschreibt. Dies ist auch nicht unbedingt zu erwarten, da die Anzahl der Einflussgrößen groß ist. Durch Laborexperimente kann man gezielt untersuchen, unter welchen Bedingungen einzelne Modelle das beobachtete Verhalten widerspiegeln.

3 Chemische Grundlagen

3.1 Übersicht der relevanten chemischen Stoffe und Bezeichnungen

Symbol	Name	auch bekannt als
CO_2	Kohlendioxid	
H_2O	Wasser	
H_2CO_3	Kohlensäure	
HCO_3^-	Hydrogencarbonat	Bicarbonat
H^+ (Abkürzung für: H_3O^+)	H^+-Ion	Oxonium-Ion
CO_3^{2-}	Carbonat-Ion	
OH^-	Hydroxid-Ion	
NaOH	Natriumhydroxid	Natronlauge

Tabelle 1: Chemische Symbole und Namen

3.2 Schreibweise der Konzentrationen

Wenn es um Konzentrationen verschiedener Stoffe geht, werden diese wie in der Chemie üblich durch eckige Klammern gekennzeichnet. Zum Beispiel bezeichnet $[CO_2]$ die Konzentration von CO_2. Um die Gleichungen übersichtlich zu halten, wird jedoch im Rahmen der physikalische Modellierung des Austauschprozesses in Abschnitt 5.1 die Konzentration von CO_2 in Luft mit c_a und in Wasser mit c_w bezeichnet.

3.3 Massenwirkungsgesetz

Die Beziehung zwischen den Konzentrationen der Produkte (Endstoffe) und Edukte (Ausgangsstoffe) einer chemischen Reaktion wird Massenwirkungsgesetz (MWG) genannt. Das Massenwirkungsgesetz lautet:

> *Das Produkt aus den Konzentrationen der Endstoffe, dividiert durch das Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe im chemischen Gleichgewicht ist eine Konstante* [1, Seite 287 ff.][a].

[a] Das Lexikon [1] ist auch in der Windkanalbibliothek mit der Nummer 035 zu finden.

Ein Beispiel: Die Reaktion

$$A + B \overset{K}{\rightleftharpoons} C + D \tag{10}$$

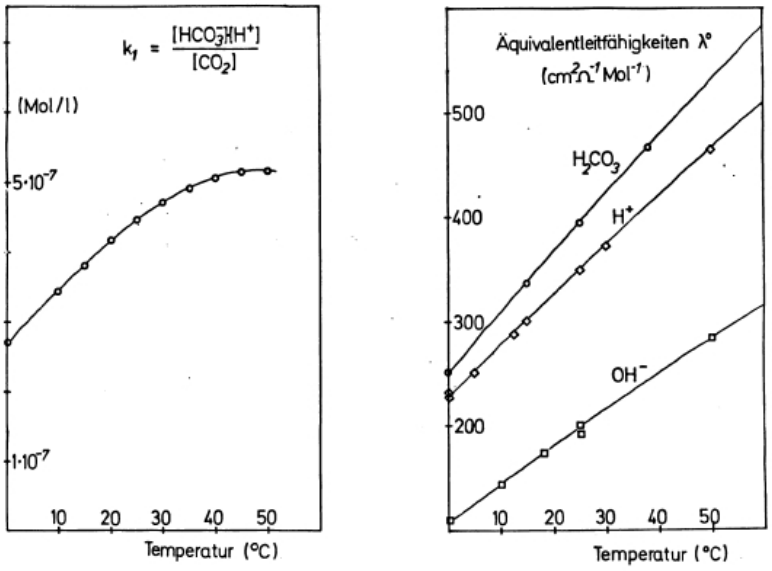


Abbildung 7: links: Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstante K_1 nach für die Reaktion in Gleichung (17). rechts: Temperaturabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeiten. Quelle: Jähne [6, 1980]

führt im Gleichgewicht zu einem konstanten Verhältnis der Konzentrationen welches durch

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \tag{11}$$

beschrieben wird, wobei hier K eine stöchiometrische (also: mengenbezogene) Dissoziationskonstante ist. Die Dissoziationskonstante ist für jede chemische Reaktion eine charakteristische Konstante, die nicht von den Mengen und Mischungsverhältnissen abhängt, sich aber mit der Temperatur und dem Druck ändert [1]. Ein Beispiel für die Temperaturabhängigkeit einer der in diesem Versuch wichtigen Reaktion ist in Abbildung 7 gezeigt.

3.4 pK-Werte und der pH-Wert

Die Gleichgewichtszustände chemischer Reaktionen werden mittels des Massenwirkungsgesetz durch Produkte und Quotienten von Konzentrationen beschrieben (siehe Abschnitt 3.3). Zudem umfassen die Konzentrationen viele Größenordnungen. Daher ist es häufig sehr nützlich die logarithmierte Form des Massenwirkungsgesetzes zu betrachten. Die Produkte und Quotienten werden in dieser Darstellung zu Summen und Differenzen. Der negative dekadische Logarithmus der Dissoziationskonstante K im obigen Beispiel (Gleichung (11)) wird pK-Wert genannt

$$\begin{aligned} pK &\equiv -\log_{10} K \\ &= -\log_{10}\left(\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}\right) \\ &= -\log_{10}([C]) - \log_{10}([D]) + \log_{10}([A]) + \log_{10}([B]) \end{aligned} \tag{12}$$

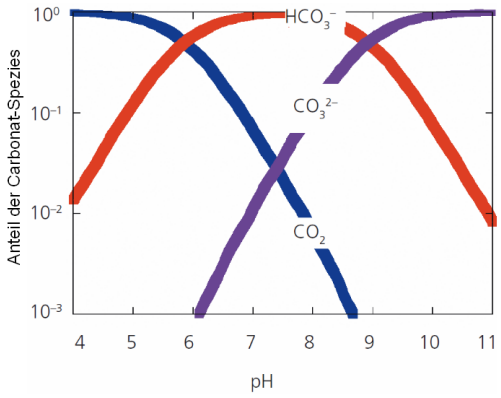


Abbildung 8: Der prozentuale Anteil der verschiedenen anorganischen Kohlenstoff Spezies $CO_2CO_3^{2-}$ und HCO_3^- dargestellt als Funktion des pH-Werts. Anders als diese Darstellung suggerieren mag, ist der pH-Wert im Ozean eher die Konsequenz und nicht die Ursache für die relativen Anteile. Quelle: [9]

Dies ist in Analogie zum pH-Wert, der den negative dekadische Logarithmus von $[H^+]$ bezeichnet.

Der natürliche pH-Wert: Wasser kann mit sich selbst reagieren und Ionen bilden (Autoprotolyse)

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-, \tag{13}$$

wobei H^+ eine abkürzende Schreibweise für H_3O^+ ist. Für die Konzentrationen der Ionen in reinem Wasser gilt

$$[H^+] \cdot [OH^-] = \text{konstant} = K_w \approx 1 \cdot 10^{-14} \text{mol}^2/\text{l}^2. \tag{14}$$

Der pK_w-Wert ist demnach gleich $-\log_{10}(10^{-14}) = 14$. Der natürliche pH-Wert liegt dann vor, wenn das Wasser insgesamt ladungsneutral ist, d.h. wenn $[H^+] = [OH^-]$. Der ladungsneutrale Fall lässt sich auch schreiben als $pK = pH - \log_{10}[OH^-] = 2 \cdot pH$. Im neutralen Fall folgt also pH=7, dies ist der natürliche pH-Wert. Für eine Lösung mit pH < 7 spricht man von einer sauren Lösung, für pH > 7 ist die Lösung basisch[6].

3.5 Das Karbonatsystem

Im Ozean existiert Kohlenstoff hauptsächlich in drei verschiedenen anorganischen Formen[7]. Erstens als physikalisch im Wasser gelöstes Gas $CO_2(aq)$. Zweitens als Hydrogencarbonat HCO_3^-. Und drittens als Carbonat-Ion CO_3^{2-}.
Eine vierte Form, nämlich die ladungsneutrale Kohlensäure H_2CO_3, existiert nur in sehr geringer Konzentration $\frac{[H_2CO_3]}{[CO_2(aq)]} \lesssim 0.3\%$. Hier, wie im Folgenden, wird daher die Summe der Konzentration der ladungsneutralen und chemisch nicht trennbaren Formen

[6] Englisch: alkaline

[7] Die Beschreibung des Karbonatsystems lehnt sich weitestgehend an das Buch *CO_2 in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes* von Zeebe und Wolf-Gladrow [14] an, welches auch in der Windkanalbibliothek mit der Nummer 063 zu finden ist.

$CO_2(aq)$ und H_2CO_3 mit $[CO_2]$ abgekürzt, d.h.

$$[CO_2] \equiv [CO_2(aq)] + [H_2CO_3]. \tag{15}$$

Das Karbonatsystem im Wasser kann durch das Gleichgewicht

$$CO_2 + H_2O \overset{K_1}{\rightleftharpoons} HCO_3^- + H^+ \overset{K_2}{\rightleftharpoons} CO_3^{2-} + 2\,H^+ \tag{16}$$

beschrieben werden. Es handelt sich hierbei um Gleichgewichtszustände und nicht um Reaktionspfade. Die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 werden auch erste und zweite Dissoziationskonstante von Kohlensäure genannt.
Die Dissoziationskonstanten sind [6, S. 68]

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[CO_2]} \approx 4 \cdot 10^{-7}\text{mol/l} \tag{17}$$

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3-]} \approx 2 \cdot 10^{-10}\text{mol/l}. \tag{18}$$

Die zweite Reaktion (18) hat eine um 3 Größenordnungen geringere Dissoziationskonstante und kann für praktische Zwecke in reinem Wasser in erster Näherung vernachlässigt werden, da der pH-Wert kleiner gleich 7 ist. Dies ist auch in Abbildung 8 verdeutlicht. In dieser Abbildung kann man ablesen, dass der Anteil von Kohlenstoff in Form von CO_3^{2-} für saures Wasser mit pH < 7 geringer als 1% ist. Für alkalisches Wasser mit pH > 8 ist der Anteil in Form von physikalisch gelöstem CO_2 wiederum geringer als 1%. Der Anteil von Hydrogencarbonat (HCO_3^-) wäre nur für sehr saures oder sehr alkalisches Wasser vernachlässigbar.

3.6 VE-Wasser und das Meer-Modell-Wasser

Aus praktischen Gründen werden Gasaustausch-Experimente häufig mit entionisiertem (vollentsalztem) Wasser durchgeführt. Dieses sogenannte *VE-Wasser* hat unter anderem den Vorteil geringerer Kalk-Ablagerungen im Windkanal. Des Weiteren ist die Leitfähigkeitsmethode zur Messung der CO_2-Konzentration in Wasser (siehe Abschnitt 4.1) nur mit anfänglich entionisiertem Wasser durchführbar. Bei Verwendung von VE-Wasser führt die Begasung mit CO_2 zu relativ niedrigen pH-Werten, d.h. das Wasser ist immer säuerlich. Der Ozean ist hingegen leicht alkalisch (pH $= 8.2 \pm 0.3$ [9]) und reich an Ionen. Man kann sich natürlich fragen, ob die Alkalinität und Anwesenheit zusätzlicher Ionen einen wesentlichen Einfluss auf die Austauschgeschwindigkeit von CO_2 hat. Wenn sich CO_2 in Meerwasser löst, ändert sich $[CO_2]$ nur geringfügig, da das System durch CO_3^{2-} Ionen gepuffert ist. Der Einfluss kann im Praktikumsversuch durch VE-Wasser unter Zugabe von Natronlauge (NaOH) (ca. 10^{-4} mol/l) modelliert werden. Diese Lösung wollen wir das *Meer-Modell-Wasser* oder kurz *MM-Wasser* nennen. Natürlich ist die Zusammensetzung unseres Meer-Modell-Wassers gänzlich verschieden von echtem Meerwasser, aber immerhin ändern sich die Ladungsbilanzen (siehe unten) in realistischer Weise.

3.6.1 Ladungserhaltung

Neben den Massenwirkungsgesetzen spielen die Ladungsbilanzen eine entscheidende Rolle. Die Ladungsbilanzen sind für reines *VE-Wasser* und für das *Meer-Modell-Wasser* verschieden.

VE-Wasser: Da insgesamt die Ladung erhalten bleiben muss und im VE-Wasser außer $H^+OH^-HCO_3^-$ und CO_3^{2-} (näherungsweise) keine Ionen vorhanden sind lautet die Ladungsbilanz

$$[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]. \tag{19}$$

Im sauren Fall, mit pH < 7 vereinfacht sich bei vernachlässigbaren Konzentration von OH^- und CO_3^{2-} (d.h. im sauren Fall) zu

$$[H^+] = [HCO_3^-] \qquad \text{für pH < 7} \tag{20}$$

Mit dieser Näherung folgt aus (17), dass die CO_2-Konzentration direkt proportional zum Quadrat der H^+ Konzentration ist.

Meerwasser-Modell: In einer etwa 10^{-4} molaren NaOH-Lösung verändert sich die Ladungsbilanz, wir erhalten

$$[Na^+] + [H^+] = [HCO_3^-] + [OH^-] + \frac{1}{2}[CO_3^{2-}] \tag{21}$$

Über einen weiten pH-Wert Bereich kann die Konzentration $[Na^+]$ als konstant betrachtet werden [14, S. 29]. In der anfänglich alkalischen Lösung wird der Überschuss an OH^- Ionen (aus der NaOH-Zugabe) während der Begasung durch die Zugabe von CO_2 in HCO_3^- Ionen umgesetzt [14, S. 96]. Die Begasung entspricht einer Titration der NaOH-Lösung mit der schwachen Säure CO_2. Der pH-Wert sinkt daher bei der Begasung und im *neutralen* Bereich gilt dann die stark vereinfachte Ladungsbilanz

$$[Na^+]=[HCO_3^-] \qquad \text{für} \quad 6 \lesssim \text{pH} \lesssim 8 \tag{22}$$

da $[HCO_3^-] \gg [CO_2] > [CO_3^{2-}]$ (siehe Abbildung 8) und $[Na^+] \approx 10^{-4}$ molar $\gg [H+]$. Setzt man (22) in (17) ein, dann folgt

$$[CO_2] = \frac{1}{K_1}[Na^+] \cdot [H^+] \qquad \text{im Meerwasser-Modell,} \tag{23}$$

d.h. dass im Meerwasser-Modell ist die Kohlendioxidkonzentration direkt proportional[8] zu $[H^+]$ ist.

4 Methoden zur Bestimmung der CO_2-Konzentration

4.1 Leitfähigkeits-Methode

Für CO_2-Gasaustauschexperimente mit entionisiertem Wasser kann die Leitfähigkeit-Methode verwendet werden. Wir nehmen an, dass das entionisierte Wasser nur noch eine vernachlässigbare Restleitfähigkeit hat.
Die CO_2-Konzentration kann durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit, welche proportional zu $c_w^{1/2}$ ist, bestimmt werden. Dies folgt aus dem chemischen Gleichgewicht

$$[HCO_3^-] \cdot [H^+] = K_1 \cdot [CO_2] \tag{24}$$

[8] und nicht wie im VE-Wasser proportional zum Quadrat von $[H^+]$

(siehe Gleichung (18)) und der Ladungsneutralität

$$[H^+] \cong [HCO_3{}^-], \tag{25}$$

bei pH $\lesssim$ 5.5, d.h. für die hier betrachteten CO_2-Konzentrationen. Die Leitfähigkeit Λ ist proportional zu $[H^+]$ und aus (24) und (25) folgt die oben erwähnte Beziehung

$$\Lambda \propto [CO_2]^{1/2}. \tag{26}$$

In entionisiertem Wasser und für relativ hohe CO_2 Konzentrationen sind die Mengen von Hydrogencarbonat-Ionen ($HCO_3{}^-$) und Carbonat-Ionen ($CO_3{}^{2-}$) gegenüber dem physikalisch gelöstem CO_2 vernachlässigbar und müssen folglich bei der Bestimmung der Transfergeschwindigkeit nicht weiter beachtet werden.
Die Äquivalent-Leitfähigkeit von CO_2 ist temperaturabhängig, siehe Abbildung 4 und 7 (rechts).
Gleichung (25) gilt nicht im Meerwassermodell (mit Natronlauge, siehe Abschnitt 3.6), da die Konzentrationen anderer Ionen (hier: $[Na^+]$) groß ist und wesentlich zur Leitfähigkeit beitragen können. Die Leitfähigkeitsmethode kann daher bei Verunreinigung durch Säuren oder Basen nicht ohne Weiteres angewandt werden [6, S. 73 ff.] und wird daher im zweiten Versuchsteil nicht eingesetzt. Eine alternative Methode bietet der Einsatz von pH-Indikatoren. Dies wird im folgendem Abschnitt erläutert.

4.2 pH-Indikator-Methode

Den pH-Wert des Wassers kann man mittels Indikator-Farbstoffen sicht- und messbar machen. Da sich mit der CO_2-Konzentration der pH-Wert ändert, siehe Abschnitt 3.5, können pH-Indikatoren zur Messung der CO_2-Konzentration verwendet werden.
Indikator-Farbstoffe haben die Eigenschaft, leicht H^+-Ionen aufnehmen oder abgeben zu können und dabei ihre Farbe zu ändern. Wir bezeichnen das Indikator-Molekül mit HI. Nach Abgabe eines Protons H^+ liegt das Indikator-Molekül als negatives Ion I^- vor. Das Gleichgewicht einer stark verdünnten Indikator-Lösung

$$HI + H_2O \overset{K_I}{\rightleftharpoons} I^- + H^+ \tag{27}$$

wird beschrieben durch den pK-Wert des Indikators

$$pK_I = -\log_{10} \frac{[I^-] \cdot [H^+]}{[HI]}, \tag{28}$$

beziehungsweise

$$K_I = \frac{[I^-] \cdot [H^+]}{[HI]}. \tag{29}$$

Zur Veranschaulichung der Ausnutzung der Farbstoffeigenschaft, nehmen wir einmal beispielhaft an, dass das HI-Molekül blau erscheint und das I^--Molekül gelb. Die effektive Farbe der Indikatorlösung ist abhängig von dem Verhältnis der Anzahl der blauen und der gelben Moleküle, also von $[I^-]/[HI]$. Man spricht vom *Umschlagpunkt des Indikators*, wenn dieses Verhältnis gerade gleich Eins ist, d.h. beide Spezies haben die gleiche Konzentration

$$[HI] = [I^-] \qquad \text{am Umschlagpunkt}, \tag{30}$$

und die Lösung wäre in unserem Beispiel grünlich[9]. Setzt man Gleichung (30) in (28) ein

$$pK_I = -\log_{10} \frac{[I^-] \cdot [H^+]}{[HI]} = pH \qquad \text{am Umschlagpunkt,} \tag{31}$$

dann sieht man, dass am Umschlagpunkt der pK_I-Wert gleich dem pH-Wert ist. Wenn der pH-Wert kleiner als der pK_I-Wert ist (d.h. mehr H^+-Ionen), dann muss das Verhältnis $[I^-]/[HI]$ nach Gleichung (29) kleiner werden, d.h. die blauen HI-Moleküle überwiegen. Wenn der pH-Wert größer als der pK_I-Wert ist, dann tritt der umgekehrte Fall ein und die Lösung wird durch den I^--Überschuss gelblich.
Dieses Farbbeispiel war willkürlich gewählt. Im Allgemeinen unterscheiden sich die Absorptionsspektren des HI-Moleküls und des I^--Moleküls in definierter Weise. Mittels Absorptionsspektroskopie (Abschnitt 4.2.1) lässt sich das Verhältnis $[I^-]/[HI]$ und somit der pH-Wert bestimmen.
Der Zusammenhang zwischen pH-Wert und CO_2-Konzentration ist abhängig von der Zusammensetzung des Wassers. Zudem sollte der Indikator so gewählt sein, dass der pK-Wert dem vorherrschenden pH-Wert entspricht, um die Änderung $[I^-]/[HI]$ empfindlich messen zu können. Dies erklärt, wieso in den verschiedenen Versuchsteilen verschiedene Farbstoffe zum Einsatz kommen. Wir unterscheiden daher im Folgenden wieder zwei Fälle, erstens das *VE-Modell* und zweitens das *Meer-Wasser-Modell*.

1. VE-Modell: Der Zusammenhang zwischen pH-Wert und CO_2-Konzentration für entionisiertes Wasser wurde schon im Abschnitt zur Leitfähigkeitsmethode 4.1 behandelt. In entionisiertem Wasser gilt die einfache Ladungserhaltung $[HCO_3^-] = [H^+]$ (Gleichung (25)). Aus dem Gleichgewicht (16) und (29) folgt dann

$$[CO_2] = \frac{[H^+]^2}{K_1} = \frac{K_I^2}{K_1} \left(\frac{[HI]}{[I^-]} \right)^2 . \tag{32}$$

2. Meerwasser-Modell: Die Ladungserhaltung im Meerwasser-Modell $[Na^+]=[HCO_3^-]$ (siehe Gleichung (22) führte auf $[CO_2] \propto [H^+]$ (Gleichung (23)). Mit dem Indikator-Gleichgewicht in Gleichung (29) folgt dann

$$[CO_2] = \frac{K_I}{K_1} \cdot [Na^+] \cdot \frac{[HI]}{[I^-]}, \tag{33}$$

wobei $[Na^+]$ als konstant angenommen werden kann.

4.2.1 Absorptionsspektroskopie mit pH-Indikator

Im vorangegangen Abschnitt haben wir qualitativ besprochen, wie sich die Farbe einer Indikatorfarbstoff-Lösung durch den pH-Wert ändern kann. Die Farbänderung kommt dadurch zustande, dass das Indikatormolekül HI und das deprotonierte Indikatormolekül I^- unterschiedliche Absorptionseigenschaften haben und sich durch den pH-Wert das Mischungsverhältnis ändert. Um die folgenden Gleichungen übersichtlich zu halten kürzen wird die Konzentrationen mit $[HI] \equiv c_1$ und $[I^-] \equiv c_2$ ab. Wir wissen, daß c_1 nur

[9] blau&gelb=grün

zunehmen kann, wenn c_2 abnimmt, da die Gesamtmenge des Indikators konstant ist. Mit anderen Worten

$$c_1(t) + c_2(t) = c = \text{konstant}, \tag{34}$$

wodurch wir wiederum schreiben können $c_2(t) = c - c_1(t)$ und umgekehrt.
Betrachten wir nun zunächst den Fall einer sehr sauren Lösung (pH $\ll pK_\text{I}$) die praktisch nur HI-Moleküle enthält. Sei $\alpha_1 = \epsilon_1(\lambda) \cdot c_1$ der Absorptionskoeffizient von HI, wobei ϵ der stoffspezifische molare natürliche[10] Extinktionskoeffizient ist. Nach einer festen Absorptionsstrecke x in der Lösung wird das eingestrahlte Spektrum $I_0(\lambda)$ nach dem Lambert-Beerschen Gesetz abgeschwächt

$$\begin{aligned} I(\lambda)_{sauer} &= I_0(\lambda)\ \exp(-\alpha_1(\lambda)\, x) \\ &= I_0(\lambda)\ \exp(-\epsilon_1(\lambda)\, c_1\, x) \\ &= I_0(\lambda)\ \exp(-\epsilon_1(\lambda)\, c\, x), \end{aligned} \tag{35}$$

wobei im letzten Schritt Gleichung (34) benutzt und dabei $c_2 = 0$ eingesetzt wurde.
Als zweiten Extremfall betrachten wir eine sehr alkalische Lösung (pH $\gg pK_\text{I}$), in der praktisch nur I^- - Moleküle zur Absorption mit dem Absorptionskoeffizienten $\alpha_2 = \epsilon_2(\lambda) \cdot c_2$ beitragen. Das Spektrum wird am Ende der Absorptionsstrecke in diesem Fall zu

$$\begin{aligned} I(\lambda)_{alkalisch} &= I_0(\lambda)\ \exp(-\alpha_2(\lambda)\, x) \\ &= I_0(\lambda)\ \exp(-\epsilon_2(\lambda)\, c_2\, x) \\ &= I_0(\lambda)\ \exp(-\epsilon_2(\lambda)\, c\, x), \end{aligned} \tag{36}$$

diesmal mit Gleichung (34) im Falle von $c_1 = 0$.
Im Verlauf eines Experiments wird sich das Mischungsverhältnis zeitlich ändern. Das Spektrum ist somit ebenfalls zeitabhängig

$$\begin{aligned} I(\lambda, t) &= I_0(\lambda)\ \exp\left[-\epsilon_1(\lambda)\, c_1(t)\, x\right] \cdot \exp\left[-\epsilon_2(\lambda)\, c_2(t)\, x\right] \\ &= I_0(\lambda)\ \exp\left[-(\epsilon_1\, c_1 + \epsilon_2\, c_2)\, x\right]. \end{aligned} \tag{37}$$

Wenn wir zu bestimmten Zeitpunkten $I(\lambda)_{alkalisch}$ und $I(\lambda)_{sauer}$ messen, können wir für jeden Zeitpunkt des Experiments und für (fast)[11] jede Wellenlänge λ folgendes Verhältnis berechnen

$$\frac{\ln(I_{sauer}) - \ln(I_{alkalisch})}{-\ln(I(t)) + \ln(I_{sauer})} = \frac{c}{c_2}. \tag{38}$$

Mit Gleichung (34) folgt dann das gesuchte Verhältnis aus

$$\frac{[\text{HI}]}{[\text{I}^-]} = \frac{c}{c_2} - 1. \tag{39}$$

In Verbindung mit den Gleichungen (32) für VE-Wasser oder (33) für das Meerwasser-Modell kann daher das zeitliche Verhalten der CO_2-Konzentration im Wasser bestimmt werden, ohne dass $I_0(\lambda)$, ϵ_1, ϵ_2, c oder der pH-Wert explizit bestimmt werden müssen.

[10] Der Unterschied zwischen natürlichem (n) und dekadischem (d) Extinktionskoeffizienten wäre nur ein Faktor $\epsilon_n = \ln(10)\, \epsilon_d$.
[11] Machen Sie sich klar, in welchen Fällen Gleichung (38) nicht funktionieren kann.

In diesem Versuch wird ein digitales Spektrometer verwendet. Diese haben im Allgemeinen einen von Null verschiedenen Offset. Daher muss ein Spektrum I_{dunkel} bei Dunkelheit aufgenommen werden und bei allen anderen Spektren zum Abzug gebracht werden. Die Gleichungen (35) bis (38) gelten nur für $I = I_0 \cdot \exp(\ldots)$ und nicht für $I = I_0 \cdot \exp(\ldots) + I_{\text{dunkel}}$. **Sie sind also *nach* Abzug des Dunkelspektrums I_{dunkel} zu verstehen.**
Streng genommen ist die CO_2-Konzentration durch das Vorangehende nur bis auf einen konstanten Faktor bestimmt. Der Faktor ist gegeben durch die Dissoziationskonstanten und daher temperaturabhängig (siehe z.B. Abbildung 7). Daher ist es schwierig die Faktoren in den Gleichungen (32) und (33) genau anzugeben, um absolute Konzentrationen zu bestimmen. Dies ist jedoch nicht weiter störend, solange die Temperatur während eines Experiments nur geringfügig schwankt und der Faktor somit keine zeitabhängige Größe ist. Im folgenden Abschnitt 5 werden wir sehen, dass zur Bestimmung der Transfergeschwindigkeit nur das zeitliche Verhalten der CO_2-Konzentration – nicht aber deren Absolutwert – bekannt sein muss.

5 Massenbilanzmethode zur Bestimmung der Transfergeschwindigkeit

Zur Bestimmung der Transfergeschwindigkeit kann eine Massenbilanz aufgestellt werden. In der Massenbilanz für diesen Versuch werden die Massenflüsse von CO_2 zwischen dem Luftraum und dem Wasserkörper im Kanal, sowie der Massenfluss aufgrund der Frischluftspülung des Kanals berücksichtigt. Die Flüsse werden im folgenden Boxmodell modelliert. Daraus folgt eine einfache Beziehung zwischen der zeitlichen Änderung der Konzentration im Wasser und der Transfergeschwindigkeit.

5.1 Boxmodell für eine Evasionsmessung mit hoher Spülrate

Wir stellen uns den Windkanal bestehend aus zwei Boxen vor, siehe Abbildung 9. Die erste Box ist der Wasserkörper mit Volumen V_w und Konzentration c_w. Die zweite Box ist der Luftraum mit Volumen V_a und Konzentration c_a. Beide Boxen stehen über die Wasseroberfläche A in Kontakt. Innerhalb der Boxen werden die Konzentrationen als räumlich konstant angenommen. Dass heißt, im inneren der Boxen gehen wir von einer guten Durchmischung durch Turbulenzen in Luft und Wasser aus. Die Konzentration des im Wasser gelösten Gases kann sich nur durch Gasaustausch durch die Wasseroberfläche ändern[12]. Wir wollen die Massenbilanz so einfach wie möglich gestalten und betrachten im Folgenden einen Spezialfall. Die gekoppelten Differentialgleichung für die zeitliche Änderung der Konzentrationen im allgemeinen Fall werden beispielsweise in Jähne [6, Seite 59 ff.] behandelt.
Wir betrachten hier den Fall eines sogenanntes *Evasionsexperiments*. Das bedeutet, vor Beginn des Experiments wird der Wasserkörper mit CO_2 begast und der Luftraum ist möglichst frei von CO_2. Der Netto-Gasfluss wird also während des Experiments vom Wasser in die Luft stattfinden, dies nennt man *Evasion*[13]. Der Luftraum wird während des gesamten Experiments mit CO_2-freier Luft gespült. Wenn die Spülrate $\dot{V}_a$ genügend

[12] Hier geht zum Beispiel die Annahme ein, dass die chemischen Reaktionen keinen signifikanten Einfluss auf die Konzentration des physikalisch gelöstenCO$_2$ haben.
[13] Den umgekehrte Fall eines Netto-Flusses von der Luft ins Wasser nennt man *Invasion*.

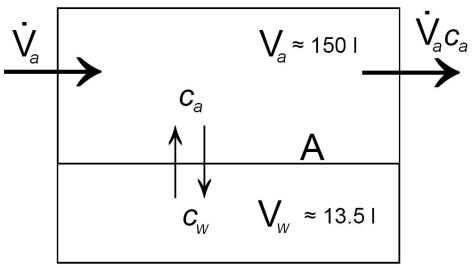


Abbildung 9: Boxmodell des Gasaustauschs.

groß ist, kann die zeitliche Konzentrationszunahme in der Luft vernachlässigt werden. Da wir mit CO_2-freier Luft spülen wollen, bleibt die Luftkonzentration zudem immer genügend klein, um annehmen zu können, daß sie weit von der Gleichgewichtskonzentration entfernt ist, d.h. es gilt

$$c_w \gg \alpha \cdot c_a, \tag{40}$$

wobei α die Löslichkeit von CO_2 in Wasser bezeichnet (siehe Abschnitt 2.1.5).
Die gekoppelten Differentialgleichungen reduzieren sich unter den oben genannten Annahmen auf eine einfache Differentialgleichung für die Konzentration im Wasser. Der Massenfluss durch die Wasseroberfläche ist

$$V_w \cdot \dot{c}_w = k \cdot A \cdot (\alpha \cdot c_a - c_w), \tag{41}$$

wobei k die Transfergeschwindigkeit (siehe Abschnitt 2.1.6). Mit Gleichung (40) vereinfacht sich dies weiter zu

$$\dot{c}_w = -k \cdot \frac{A}{V_w} \cdot c_w = -\frac{k}{h_{\text{eff}}} c_w, \tag{42}$$

mit der Lösung

$$c_w(t) = c_w(0) \cdot \exp\left(-\frac{k}{h_{\text{eff}}} t\right) \tag{43}$$

Die effektive Wasserhöhe $h_{\text{eff}} = \frac{V_w}{A}$ kann im Allgemeinen von der Füllhöhe in der Wasserrinne des Kanals verschieden sein, wenn zum Beispiel das Wasservolumen in den Rohrleitungen am Gasaustausch beteiligt ist und gegenüber dem Volumen in der Rinne nicht vernachlässigbar ist. Solange h_{eff} nicht von der Zeit abhängt, lässt sich die Transfergeschwindigkeit k durch die Steigung der Geraden im Diagramm $\ln(c)$ gegen t bestimmen. Ein entscheidender Vorteil dieser Methode besteht darin, dass die Konzentration c nur in relativen Einheiten gemessen werden muss.

6 Versuchsaufbau

6.1 Der kleine ringförmige Wind-Wellen-Kanal

Der Versuch wird in einem ringförmiger Wind-Wellen-Kanal mit einem Durchmesser von einem Meter durchgeführt. Der Kanal besteht aus einer Edelstahlrinne, in die Wasser eingelassen wird und einem abgeschlossenen Luftvolumen.

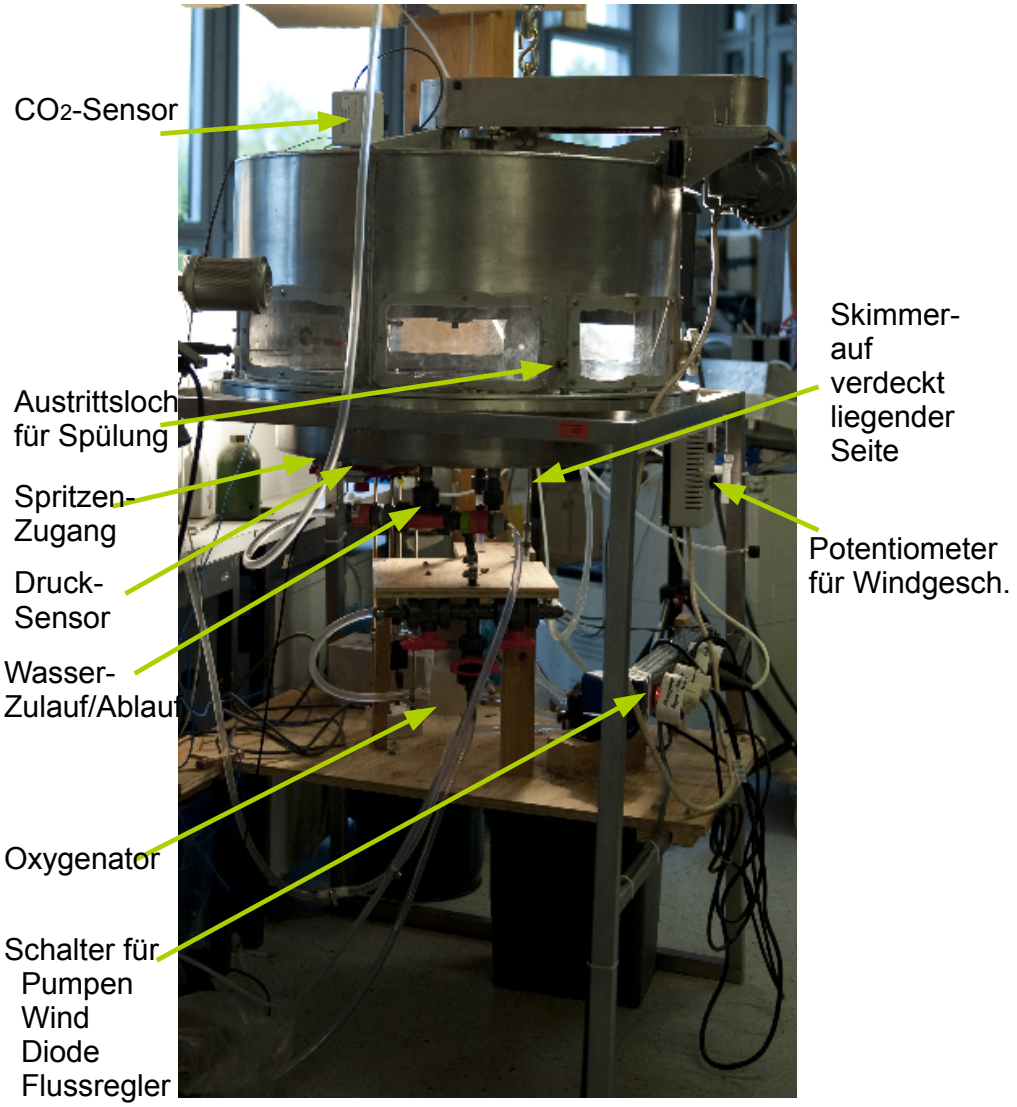


Abbildung 10: Anordnung einiger Bestandteile des Versuchsaufbaus.

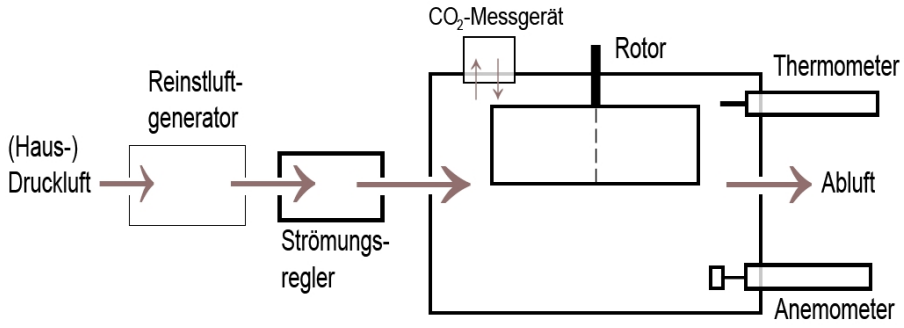


Abbildung 11: Luftraum des Wind-Wellen-Kanals.

6.1.1 Wasserrinne

Ein Bild der Wasserrinne ist auf dem Titelblatt dieser Anleitung zu sehen. Die Wasserrinne ist ringförmig mit einem äußeren Radius von 30 cm und einer Breite von 10 cm. Die Rinne ist ca. 10 cm tief und sollte bis ca. 8 cm mit Wasser gefüllt werden. Das Wasservolumen in der Rinne entspricht dann ca. 12.6 Liter. Für die Versuche wird vollentsalztes (VE–)Wasser aus der Hausleitung verwendet, welches zusätzlich mit einem Ionentauscher aufbereitet wird und idealerweise über eine Restleitfähigkeit von unter $0.05\ \mu$S/cm verfügt. Die Füllhöhe der Wasserrinne wird während des Versuchs mittels eines Drucksensors aus dem hydrostatischen Druck bestimmt.

6.1.2 Luftraum

Das Volumen des Luftraums ist ca. 150 l. Über einen Schlauchzugang mit Strömungsregler wird der Luftraum mit einem bekannten Volumenstrom (ca. 10 Liter/min) mit CO_2-freier Luft aus dem Reinstluftgenerator ($[CO_2] < 50$ ppm) gespült, siehe Abbildung 11. Für den Druckausgleich kann die Luft über eine kleines Loch wieder entweichen. Durch andauerendes Spülen steht der Luftraum des Kanals relativ zur Umgebung in leichtem Überdruck, was das Einströmen von mit CO_2 oder Staub verunreinigter Umgebungsluft verhindert. CO_2–Konzentration und die Temperatur im Luftraum des Kanals werden mittels kommerzieller Sonden gemessen.

6.1.3 Wind-Generator

Als Windgenerator dienen vier motorbetriebene Rotorblätter (Wind-Paddel) die im Luftraum horizontal kreisen. Die Windgeschwindigkeit kann über die Leistung des Motors reguliert werden. Die Windgeschwindigkeit ist kaum abhängig vom Abstand zur Wasseroberfläche und wird daher in einer (relativ beliebig gewählten) Referenzhöhe mit einem Flügelrad-Anemometer gemessen.

6.1.4 Begasungseinheit

Da Evasionsmessungen durchgeführt werden sollen, wird zu Beginn eines jeden Experiments eine ziemlich hohe Konzentration von CO_2 ins Wasser gegeben. Dies geschieht mit einem *Oxygenator* der an einer CO_2-Gasflasche angeschlossen ist. Ein Oxygenator ist eine künstliche Lunge und kommt als solche normalerweise in der Medizin zum

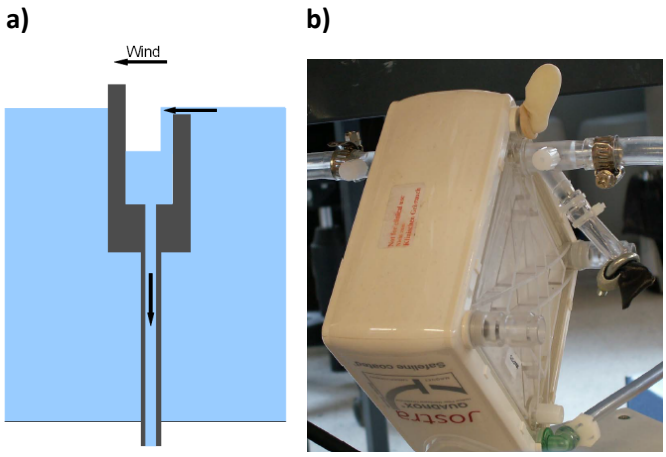


Abbildung 12: **a)** Mit dem *Skimmer* können Oberflächenfilme von der Wasseroberfläche abgesaugt werden. **b)** Der *Oxygenator* dient zur Begasung des Wassers.

Einsatz. Im Inneren gibt es eine Membran mit sehr großer Oberfläche, die in unserem Fall Gas von Wasser (in der Medizin: Blut) getrennt. Auf der Gas-Seite der Membran wird in unserem Fall 100% CO_2 mit leichten einem Überdruck angelegt. Wasser wird mit Pumpe P1 auf der anderen Seite der Membran entlang gepumpt und nimmt CO_2 auf, welches kaum Widerstand durch die Membran erfährt. Mit Hilfe eines Flußreglers wird der Volumenstrom $\dot{V}$ auf typischerweise 60 Milliliter pro Minute einstellen. Dieser Volumenfluss ist auf 1 bar Druck und 21° C Temperatur bezogen[14]. Volumenstrom und der Zeitdauer der Begasung können (und sollten) Sie die Anzahl der Mol bestimmen, mit der Sie das Wasser begasen. Der Flussregler ist nur während der Begasung mit Spannung zu versorgen, da das Gerät ohne Gasvordruck Schaden nehmen kann.

6.1.5 Skimmer

Oberflächenfilme haben einen starken Einfluß auf das Wellenfeld und somit indirekt auf den Gasaustausch. Um die Oberfläche frei von Filmen machen zu können, wird ein *Skimmer* eingesetzt. Ein Skimmer ist eine Absaugvorrichtung, mit der gezielt die Wasseroberfläche abgesaugt werden kann, siehe Abbildung 12 **a)**. Um die Oberfläche zu *skimmen* wird der Skimmer so weit nach oben verschoben, daß das Wasser nur von der wind-zugewandten Seite in die kleine Rinne fließen kann. Dazu löst man vorsichtig die Klemmhalterung unterhalb des Kanals und schiebt den Skimmer nach oben. Dann dreht man die Klemmhalterung wieder vorsichtig zu, um die Dichtung und das Gewinde nicht zu beschädigen. Fassen Sie den Skimmer nicht am Metallrohr an, weil sonst Fett von Ihrer Haut beim nächsten Skimmen ins Wasser gelangen kann. Die Pumpe P3 wird eingeschaltet und das Ventil (im Schlauch zwischen Pumpe und Abfluss) geöffnet. Nach dem Einsatz sollte der Skimmers wieder auf den Kanalboden versenkt werden und **das Ventil zwischen Pumpe P3 und dem Abfluss muss wieder geschlossen werden**, da der Kanal sonst über diesen Weg allmählich ausläuft.

[14] Dies gilt wenn das Gerät in Modus Massenflußreglung betrieben wird (so sollte es eingestellt sein), siehe Analyt MTC Bedienungsanleitung für Massenflußregler Serie 358, Seite 15. Falls das Gerät auf Volumenflußreglung eingestellt ist, muss der Gasvordruck berücksichtigt werden.

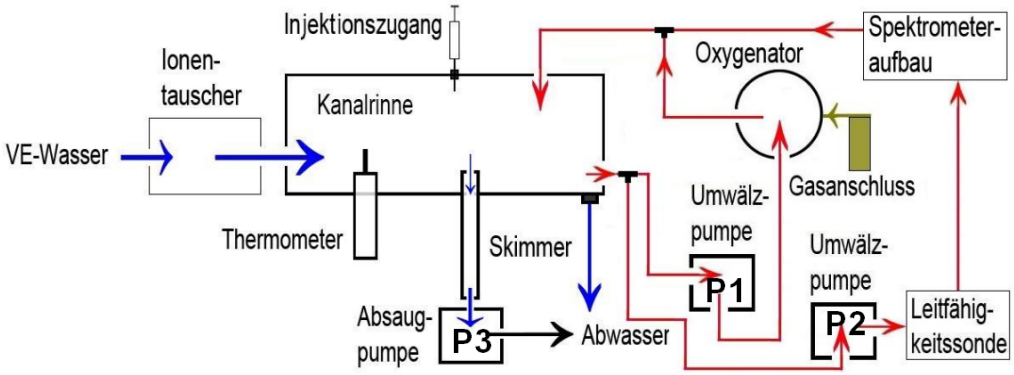


Abbildung 13: Wasserkreisläufe (blau = Kanal, rot = Bypass).

6.1.6 Wasserkreisläufe

Der Wasserkreislauf teilt sich auf in die Kanalrinne und ein angeschlossenes Rohr- und Schlauchsystem, siehe Abbildung 13. Zur Begasung des Wassers dient ein Kreislauf in dem mit der Pumpe P1 Wasser durch den Oxygenator gepumpt wird, siehe Abschnitt 6.1.4. In einem weiteren Kreislauf, betrieben mit Pumpe P2, wird das Wasser sowohl durch den Spektrometeraufbau, als auch an der Leitfähigkeitssonde vorbei gepumpt. Zur Reinigung der Wasseroberfläche ist ein Skimmer vorgesehen der mit Pumpe P3 betrieben wird, siehe Abschnitt 6.1.5.

6.1.7 Effektive Wassersäule

Wie in Abschnitt 5.1 erläutert, nimmt das Wasser in den Schlauchleitung am Gasaustausch teil. Daher ist die effektive Wassersäule gegenüber der gemessenen Wassersäule um einen Offset erhöht:

$$h_{\text{eff}} = \frac{\text{Volumen in den Schlauchleitungen}}{\text{Fläche der Rinne}} + \text{gemessene Wassersäule}. \tag{44}$$

Das Verhältnis des Volumens in den Schlauchleitungen zur Fläche der Rinne ist [5]

$$\frac{\text{Volumen in den Schlauchleitungen}}{\text{Fläche der Rinne}} = 6.89 \pm 0.04\,\text{mm}, \tag{45}$$

wobei nur Pumpe P2 betrieben wurde, d.h. wie unter Bedingungen während des Evasionsexperiments. Obwohl nur Pumpe P2 betrieben wird, findet eine Umwälzung des Wassers in den Leitungen des Begasungskreislaufes statt, weil Begasungs- und Spektrometerkreislauf miteinander verbunden sind. Daher wird der Offset nicht signifikant erhöhrt, wenn man während des Evasionsexperiments vergisst die Pumpe P1 auszuschalten. Eine Messung bei Betrieb beider Pumpen ergab $7.1 \pm 0.2\,\text{mm}$ [5].

6.1.8 Injektionszugang

Die Zugabe der Indikatorfarbstoffe sowie der Natronlauge erfolgt mit Injektionsspritzen. Fragen Sie bitte den Betreuer, wo und wie die Lösungen eingespritzt werden können.

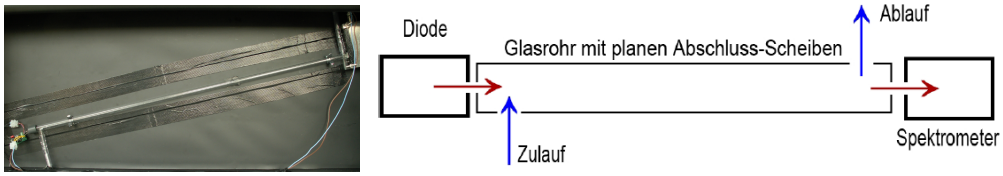


Abbildung 14: Das Absorptionsspektrometer.

6.1.9 Absorptionsspektrometer

Das Absorptionsspektrometer befindet sich in dem schwarz-weißen Kasten auf dem Praktikums-Arbeitsplatz und besteht aus einer konstantstrom-betriebenen LED, einer 80 cm langen Glasröhre mit optischem Zugang von beiden Seiten und einem handelsüblichen Spektrometer[15], siehe Abbildung 14. Die Glasröhre ist leicht schräg gestellt, damit keine Luftbläschen in der Röhre verbleiben, falls die Spektrometer-Pumpe einmal Luft zieht. Sollte Sie dennoch dieses Problem haben (schauen Sie in den Kasten, insbesondere wenn es im Spektrum unerwarteterweise dunkel wird), wenden Sie sich an den Betreuer.

6.2 Wellenneigungs-Messung

Das Wellenfeld im Windkanal wird durch eine sogenannte *Laser Slope Gauge* (LSG) statistisch erfasst. Die LSG besteht aus einem Laser, der senkrecht auf die Wasseroberfläche gerichtet ist, sowie aus einer Anordnung von Linse, Mattscheibe und Kamera unterhalb des Kanals, siehe Abbildung 15. An der Wasseroberfläche wird der Laserstrahl gemäß dem Snell'schen Brechungsgesetz abgelenkt. Der Ablenkungswinkel ist also eine Funktion der Wellenneigung an einem Punkt. Durch ein Fenster im Kanalboden gelangt der abgelenkte Strahl wieder in die Luft und wird dort mit einer Linse auf eine Mattscheibe abgebildet. Die Anordnung von Linse und Mattscheibe ist *telezentrisch*, d.h. die Mattscheibe befindet sich genau in der Brennebene der Linse. Dadurch gibt es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Strahlwinkel vor der Linse und der Position auf der Mattscheibe. Die Position auf der Mattscheibe wird durch eine Kamera aufgenommen. Insgesamt läßt sich dann aus der Pixelposition $[x, y]^T$ des Laserpunktes im Bild der Kamera die Wellenneigung $[s_x, s_y]^T = [\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}]^T h$ berechnen, wobei h die Oberflächenauslenkung am Durchstoßpunkt des Lasers bezeichnet. Durch die telezentrische Anordnung von Mattscheibe und Linse ist der Zusammenhang unabhängig von der Wellenhöhe, siehe Abbildung 15 **a**. Die Umrechnung von Strahlablenkung (in Einheiten von Pixeln) in Wellenneigung (Einheit Prozent) wird mittels einer Kalibrierkurve durchgeführt, die von Weber [13] aufgenommen wurde.
Einer der einfachsten Parameter zu Charakterisierung des kleinskaligen Wellenfeldes ist die *mittlere quadratische Neigung* (englisch: *mean squared slope*), kurz mss. Die mittlere quadratische Neigung ist die Summe der Varianzen der beiden Neigungskomponenten. Die Varianzen werden in unserem Fall durch zeitliche Mittelung berechnet, d.h.

$$mss = \overline{(s_x - \overline{s_x})^2} + \overline{(s_y - \overline{s_y})^2}. \tag{46}$$

[15] Ocean Optics USB2000

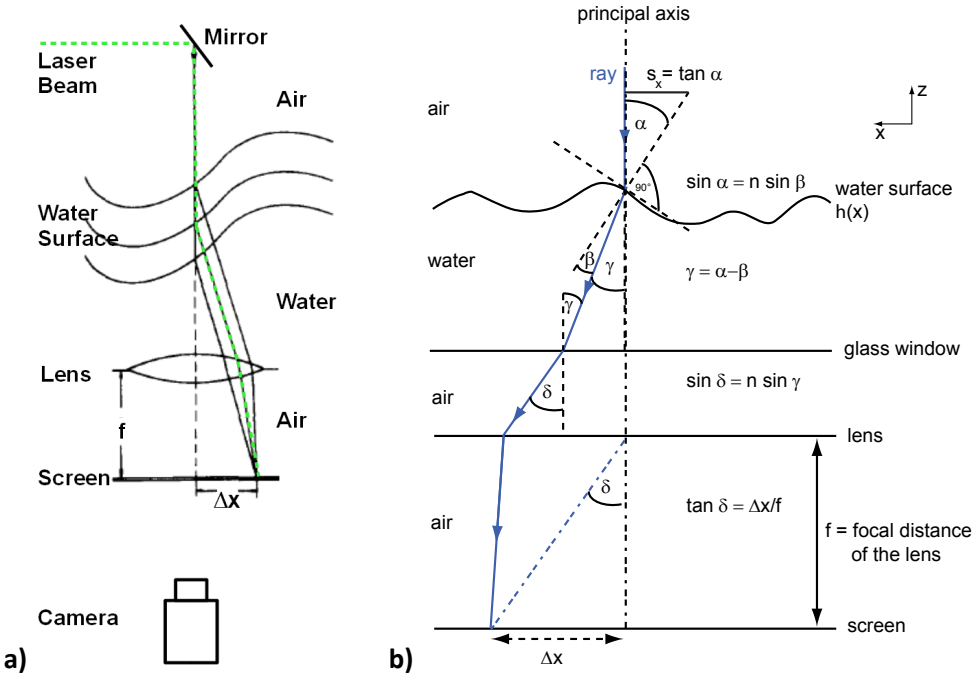


Abbildung 15: **a)** Aufbau der Laser Slope Gauge (LSG) zur Vermessung der Wellenneigung (Skizze modifiziert nach Dutzi [3]). **b)** Strahlengang und Prinzip der LSG. Die Oberlächenneigung $s_x = \tan\alpha = \frac{\partial h}{\partial x}$ ist durch die Brennweite der Linse f und den Brechungsindex n von Wasser eindeutig mit der Strahlablenkung Δx auf dem Schirm verknüpft.

Man kann zeigen, dass die Energiedichte der kleinskaligen Wellen (Kapillarwellen) direkt proportional zur mittleren quadratischen Neigung ist [8, S. 37–39]. Die Energie im Wellenfeld kann, bei gegebener Windgeschwindigkeit, noch sehr stark durch Oberflächenfilme beeinflusst werden. Eine zeitliche Abnahme von mss bei konstanter Windgeschwindigkeit ist daher ein Indiz für die Ansammlung von oberflächenaktiven Substanzen auf der Wasseroberfläche zu einem Film.

7 Fragenkatalog

- Was ist die Transfergeschwindigkeit?
- Wie gelangen Spurengasen von der Luft ins Wasser, oder umgekehrt? Welche Rolle spielen dabei Turbulenz und Diffusion?
- Wie dick ist die Grenzschicht zwischen Ozean und Atmosphäre unter normalen Bedingungen?
- Welche Faktoren beeinflussen die oberflächennahe Turbulenz?
- Was ändert sich für den Gasaustausch, falls ein monomolekularer Oberflächenfilm auf dem Wasser vorhanden ist?
- Was versteht man unter einem Boxmodell und welche Annahmen werden in diesem Versuch für die Massenbilanz gemacht?
- Wie erhält man die Transfergeschwindigkeit aus Messung der relativen Änderung der wasserseitigen Tracerkonzentration?
- Inwiefern kann man die luftseitige Tracerkonzentration vernachlässigen?
- Von welchen Parametern hängt die Löslichkeit eines Tracers (empfindlich) ab?
  - Wie wichtig ist es, daß folgende Größen während einer Gasaustauschmessung konstant sind?
    1. Temperatur
    2. Wasserhöhe in der Rinne
    3. Filmbedeckung/Wellenrauigkeit
    4. Luftdruck
    5. Lichtverhältnisse
    6. pH-Wert
- Was ist die Autoprotolyse von Wasser? Was ist das Massenwirkungsgesetz?
- Was geschieht mit CO_2 in Wasser? Beschreiben sie Abbildung 8 in Worten.
- Welches Wasser wird im Versuch verwendet? Wie unterscheidet es sich von normalem Brauchwasser? Erklären Sie die immer noch vorhandene Restleitfähigkeit des Versuchswassers.
- Was ist die Äquivalentleitfähigkeit? Für welche Ionen ist sie am höchsten? Haben Sie eine anschauliche Erklärung dafür?
- Wie ist die prinzipielle Funktionsweise der Absorptions–Spektroskopie?
- Was ist ein pH–Indikator? Kennen Sie einen? Erläutern Sie den Begriff „Umschlagpunkt“.
- Wieso werden für die beiden Versuchsteile verschiedene Indikatoren verwendet?

8 Versuchsdurchführung

Der Versuch wird in zwei Teilen durchgeführt. Beide Male wird die Gasaustauschrate k von CO_2 bestimmt. Der erste Teil wird mit reinem Wasser durchgeführt, im zweiten Teil wird mit dem im Abschnitt 3.6 beschriebenen Meerwasser-Modell gearbeitet. Die Versuchsabläufe finden sich in der folgenden Tabelle.
Der Versuch kann erst dann gestartet werden, wenn Sie über die allgemeinen Sicherheitsbestimmungen für das Labor informiert wurden. Dazu erfolgt eine Einweisung durch einen Mitarbeiter bzw. den Betreuer.
Lassen Sie sich zeigen, welche Wasserhähne in welcher Reihenfolge zu bedienen sind, um Wasser in den Kanal zu füllen oder wieder daraus abzulassen. Vorsicht, es besteht die Gefahr, dass Sie andere Experimente im Labor (zer-)stören, wenn Sie die Wasserhähne und Absperrhähne falsch bedienen.
Der Betreuer wird mit Ihnen alle Messgeräte zeigen und die Datenaquisition für den PC besprechen. Dabei wird Ihnen auch der Umgang mit der Software *Heurisko* gezeigt.
Die Aufnahme der Absorptionsspektren, der Windgeschwindigkeit, der Lufttemperatur, der Wassertemperatur, der Füllhöhe, der CO_2-Luft-Konzentrationen, der Wellenneigung, des Begasungsdrucks und der Leitfähigkeit erfolgt mithilfe des Heurisko-Skripts[16]. Die Messgeräte werden ca. alle 8 s ausgelesen. Bei Fragen zur Datenaufnahme werden Ihnen die Mitarbeiter gerne weiter helfen.
Der Computer nimmt Ihnen die Arbeit der Datenprotokollierung ab. Die Datenpunkte erhalten eine laufende Nummer (Zeilennummern im Spektrometerbild bzw. erste Spalte im Ausgabefenster und in der tabellarischen Ausgabedatei). Ihr Meßprotokoll muß unbedingt die Zeiträume erfassen, in denen Sie Arbeitsschritte am Experiment durchführen oder Besonderheiten beobachten. Es wird empfohlen dazu die entsprechenden Zeilennummern zu notieren.

8.1 Versuchsablauf

Der Ablauf beider Versuchteile ist fast identisch, achten Sie bitte auf die Unterschiede in der folgenden Tabelle.

	Versuchsteil 1 mit VE-Wasser	Versuchsteil 2 mit Meermodellwasser
1	Die Diode des Spektrometers wird über den Kippschalter an der Steckerleiste eingeschaltet.	
2	Die Abläufe des Skimmers und des Bypasses werden geschlossen. Der Skimmer wird versenkt und der Wasserzulauf in die Kanalrinne wird geöffnet.	

[16] `Windmühle_Messung.ws`

	Versuchsteil 1 mit VE-Wasser	Versuchsteil 2 mit Meermodellwasser
3	Frisches Wasser vom Ionentauscher wird bis zu einer Füllhöhe von 8 cm (2. Strich von oben) eingelassen. Lassen Sie sich vom Betreuer zeigen, welche Ventile dazu in welcher Reihenfolge zu öffnen oder zu schliessen sind. Um eventuelle Wasserreste und Verunreinigungen in den Rohrleitungen (Bypass 1 und 2) von vorhergehenden Versuchen zu entfernen, sollten während des Befüllvorgangs kurzzeitig die Abläufe der Bypässe geöffnet werden. Sobald der Wasserstand ca. 4 cm beträgt kann Pumpe P2 angeschaltet und mit der Anzeige des Leitfähigkeitsmessgerätes geprüft werden, ob die Leitfähigkeit unter $0.5\ \mu$S/cm fällt. Wenn dies nicht der Fall ist, wird das Wasser abgelassen und erneut eingelassen. Dies ist manchmal nötig, wenn sich zu viele Verunreinigungen im Schlauchsystem befinden. ACHTUNG: Es ist wichtig alle Pumpen vor dem Ablassen des Wassers abzuschalten, damit keine Luft in den Spektrometerkreislauf gezogen wird.	
4	Prüfen Sie, dass sich keine Luftbläschen in der Küvette des Spektrometers oder an der Leitfähigkeitssonde befinden. Durch wechselseitiges Ein- und Ausschalten der Pumpen P1 und P2 lassen sich die Luftbläschen zumeist aus den Kreisläufen entfernen. Tipp: wenn nur Pumpe P2 läuft dreht sich die Strömungsrichtung im Spektrometerkreislauf um. Die Leitfähigkeitssonde kann man vorsichtig anheben und leicht wenden, um eventuelle Bläschen absaugen zu lassen. Wenden Sie sich an den Betreuer, falls sich die Luft nicht aus dem System entfernen läßt. Während der weiteren Messungen sollte Pumpe P2 durchgehend eingeschaltet bleiben. Pumpe P1 sollte hingegen nur während der Begasung betrieben werden.	
5	Am PC wird Heurisko (Version 6.5.0) geöffnet und der Workspace „**Windmühle_Messung.ws**“ geladen und mit der Tastenkombination STRG+R gestartet. Vom Programm werden dann alle Sonden automatisch nacheinander ausgelesen und die Werte im Ausgabefenster angezeigt. Vergewissern Sie sich, dass alle Sonden ordnungsgemäß arbeiten, d.h. insbesondere dass sie eingeschaltet und mit Spannung versorgt sind. Sobald die Datenaufnahme gestartet ist (nächster Punkt), reagieren die Fenster nur noch langsam, da das Programm mit der Aufnahme und Vorverarbeitung der Daten beschäftigt ist. Agieren Sie nicht zu hektisch mit den Fenstern, sonst riskieren Sie einen Programmabsturz.	
6	Die eigentliche Messung kann nun gestartet werden, indem Sie das Dialogfeld ßtart measurementänklicken ACHTUNG: Klicken Sie niemals aus Versehen auf ßtop measurement”, da sonst die Messung sofort beendet wird und nicht weiter fortgesetzt werden kann.	
7	Es werden mindestens 5 **Lampenspektren** mit konstanter Intensität ohne Farbstoff aufgenommen.	
8		Für das **Meerwassermodell** wird mit einer Spritze 2.5 ml 1-molares **Natriumhydroxid** (NaOH) hinzugegeben.
9	**Indikatorzugabe:**	
	12 ml **Bromkresolgrün**-Lösung	2 ml **Bromkresolpurpur**-Lösung

<table>
<tr><th></th><th>Versuchsteil 1 mit VE-Wasser</th><th>Versuchsteil 2 mit Meermodellwasser</th></tr>
<tr><td></td><td colspan="2">wird mittels einer Spritze zugegeben. Danach ist zu warten, bis das Wasser gut durchmischt ist. Dies kann man am Echtzeit–Plot der Spektrometeraufnahme „ispec“ erkennen. Zur schnelleren Durchmischung kann der Wind eingeschaltet werden (<= 6 m/s). Es werden Anfangs– und Endzeitpunkt der Zugabe, sowie der Zeitpunkt guter Durchmischung notiert. Nach ausreichender Durchmischung wird der Wind abgeschaltet und gewartet, bis keine Wellen mehr vorhanden sind und die Wasseroberfläche glatt ist.</td></tr>
<tr><td>10 a)</td><td colspan="2">Beginnen Sie mit der Begasung. Stecken Sie das Netzteil für den Flussregler Analyt-MTC in die Steckdose. Schalten Sie Pumpe P1 ein. Dann drehen Sie den Haupthahn der Gasflasche auf. Danach drehen Sie den silbernen Hahn auf. Ab diesem Zeitpunkt strömt Gas über den Flussregler in den Oxygenator. Dieser Anfangszeitpunkt ist zu notieren. Der Volumenfluss wird von dem Flussregler auf 60 Milliliter/Minute geregelt. Überprüfen und notieren Sie den Volumenfluss. Der Druck im Schlauch vor dem Flussregler sollte auf 1 bis 1.5 bar Überdruck eingestellt sein. Diesen Wert können Sie an der rechten Druckanzeige des Druckminderers der Gasflasche ablesen. Zusätzlich wird der Begasungsdruck mit einem Druckmesser gemessen und automatisch vom Computer aufgezeichnet. (Um den Druck zu regulieren kann man gegebenenfalls vorsichtig am Messinghahn in der Mitte des Druckminderers drehen, wobei sich der Wert nur ändern wird, wenn Gas strömt.) (Fortsetzung siehe 10 b))</td></tr>
<tr><td>10 b)</td><td>Die Leitfähigkeit wird sich anfangs schnell und dann nur noch langsam steigen. Bei einer Leitfähigkeit von $8\,\mu S/cm$ wird die Begasung beendet.</td><td>Die Leitfähigkeit wird zunächst schnell fallen und dann in etwa konstant bleiben. Das Zeitintervall vom Start der Begasung bis zum Ende des schnellen Abfalls der Leitfähigkeit wird notiert. Es wird dann das Doppelte dieses Zeitintervalls weiter begast. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Begasung beendet.</td></tr>
<tr><td></td><td colspan="2">Schalten Sie die Pumpe P1 aus. Drehen Sie den silbernen Hahn zu. Öffnen Sie kurzzeitig das Ventil in der Schlauchverbindung zwischen Gasflasche und Flussregler, erst ab diesem Moment versiegt der Gasstrom zum Oxygenator. Notieren Sie diesen Zeitpunkt. Schließen Sie auch den Gasflaschen-Haupthahn. Trennen Sie das Netzteil des Flussreglers Analyt-MTC vom Netz.</td></tr>
<tr><td>11</td><td colspan="2">Der Wind wird eingeschaltet und auf die gewünschte Windgeschwindigkeit eingestellt. Die Evasionsmessung beginnt:</td></tr>
</table>

<table>
<tr><th></th><th>Versuchsteil 1 mit VE-Wasser</th><th>Versuchsteil 2 mit Meermodellwasser</th></tr>
<tr><td></td><td>Beobachten Sie den zeitlichen Verlauf im Spektrum und der Leitfähigkeit, um zu entscheiden, wie lange Sie messen müssen. Die Leitfähigkeit sinkt stetig. Wenn der Leitfähigkeits-Wert auf etwa ein Viertel des Maximalwertes gefallen ist, dann kann die Evasionsmessung beendet werden.</td><td>Beobachten Sie den zeitlichen Verlauf im Spektrum, um zu entscheiden, wie lange Sie messen müssen.</td></tr>
<tr><td></td><td colspan="2"><ol start="2">
Beobachten Sie den zeitlichen Verlauf des mss. Im Allgemeinen bildet sich während des Versuchs allmählich ein Oberflächenfilm. Dadurch verringert sich der Energie- und Impulseintrag vom Wind in das Wellenfeld und in Folge verringert sich auch die Transfergeschwindigkeit. Um die Transfergeschwindigkeit bei möglichst sauberer Wasseroberfläche zu messen, kann der Skimmer eingesetzt werden. Dies sollte zumindest einmal im Laufe der Messung erfolgen, damit Sie den Unterschied mit und ohne Film erkennen können.
Notieren Sie die Zeitpunkte, wann Sie ins Experiment eingreifen, insbesondere die Zeitintervalle für jeden Skim-Vorgang.</td></tr>
<tr><td>12</td><td colspan="2">Um ein Referenzspektrum im Sauren zu ermitteln, werden mittels der kleinen Spritze 2 bis 3.5 ml 1-molare Salzsäure (HCl) in den Kanal eingebracht. Warten Sie bis sich das Spektrum nicht mehr ändert (lassen Sie sich spätestens jetzt zeigen, wie man Spaltenprofile des Spektrenbildes betrachten kann). Durch erneute Zugabe einer kleinen Menge von HCl können Sie überprüfen, ob sich das Spektrum bei fallendem pH-Wert noch weiter ändert. Wenn dies der Fall ist, ist die Lösung noch nicht sauer genug. Sie können weiter HCl hinzugeben, die Gesamtmenge sollte aber 7 ml 1-molare Lösung nicht überschreiten. Notieren Sie jeweils Menge und Zeitpunkt aller Zugaben. Notieren Sie den Zeitbereich, der sich für die Mittelwertsbildung (ca. 20 Messungen) des sauren Referenzspektrums eignet.</td></tr>
</table>

	Versuchsteil 1 mit VE-Wasser	Versuchsteil 2 mit Meermodellwasser
13	Danach wird mittels der kleinen Spritze 2.5 bis 5.5 ml 1-molares **Natriumhydroxid** (NaOH) zugegeben, um ein entsprechendes **alkalisches Referenzspektrum** zu bestimmen. Die Menge sollte mindestens der Gesamtmenge Ihrer HCl-Zugabe entsprechend. Beachten Sie, dass der pH-Wert des Wassers (je nach verbleibender CO_2-Konzentration zum Ende des Experiments) auch schon vor der HCl Zugabe kleiner als der pK_I-Wert des Indikators sein kann. Auch hier sollten Sie wieder testen, ob der Indikator ein geeignetes Referenzspektrum liefert (siehe voriger Punkt). Notieren Sie den Zeitbereich, der sich für die Mittelwertsbildung (ca. 20 Messungen) des alkalischen Referenzspektrums eignet.	
14	Die Diode wird für mindestens 5 Messungen ausgeschaltet. In dieser Zeit werden **Dunkelspektren** aufgenommen.	
15	Danach kann die Messung in Heurisko beendet werden, indem sie das Dialogfeld ßtop measurementänklicken. Das schließt beide heurisko-Fenster. Die Messdaten werden im Ordner „D:\Messungen\“ automatisch gespeichert. Notieren Sie sich den Dateinamen Ihrer Messung der aus Datum und Uhrzeit zu Messbeginn generiert wurde.	
16	Das Wasser wird über den Ablauf der Wasserrinne entleert und der Kanal wird einmal gespült. Beim Spülen sollten Sie die Pumpen erst dann anschalten, wenn die Kanalrinne fertig gefüllt ist, da sonst Luft in den Spektrometerkreislauf gelangen kann. Schalten Sie die Pumpen ab, bevor Sie das Wasser ablassen.	
	Ende.	

9 Versuchsauswertung

- Vor der Auswertung sollten Sie Ihre Messdaten einmal sichern.
- Die Auswertung der beiden Versuchsteile erfolgt am PC. (Achten Sie bei dem Einlesen der Messdaten auf die korrekte Interpretation des Dezimaltrennzeichens)
- Alle zeitlichen Verläufe (Wind, Temperatur, CO_2-Luftseite,...) sollten geplottet werden.
  (Tipp: nutzen Sie die Messnummern an Stelle von Zeitangaben in Sekunden, dies erleichtert die Zuordnung zu den Spektren).
- Kennzeichnen Sie in den zeitlichen Verläufen die Zeitpunkte oder Zeiträume in denen die Begasung stattfand, das eigentliche Experiment lief, Referenzsprektren aufgenommen wurden oder geskimmt wurde (etc.).
- Schätzen Sie aus Dauer, Druck[17] und Flussrate der Begasung die wasserseitige CO_2-Anfangskonzentration c_0 zu Beginn des Evasionsexperiments ab.

[17] Für den Druck ist 1 bar anzusetzen, wenn der Flussregler auf Massenfluß-Modus eingestellt ist (dies ist die Standard-Einstellung ab 19.06.2012). Falls der Flussregler auf Volumenfluß eingestellt ist, muss mit dem gemessenen Begasungsdruck gerechnet werden.

- Beantworten Sie die Frage „Zu welchen Zeiten im Evasionsexperiment ist die Annahme $c_a \ll c_w/\alpha$ für das einfache Boxmodell erfüllt?“. Berücksichtigen Sie diese Information bei der Auswahl der Zeiten zur Bestimmung der Transfergeschwindigkeit.
  - Um die Frage zu beantworten, nehmen Sie z.B. für VE-Wasser an, dass $\Lambda^2 \propto c_w$, bzw. im Meerwasser-Modell, dass $\frac{[\mathrm{HI}]}{[\mathrm{I}^-]} \propto c_w$. Überlegen Sie, wie Sie mit der oben abgeschätzten Anfangskonzentration c_0 daraus die wasserseitige Absolutkonzentration c_w für jeden Zeitpunkt der beiden Evasionsexperimente berechnen können. Plotten Sie dann c_w/α gegen die Zeit in ein gemeinsames Diagramm mit der luftseitig gemessenen Absolutkonzentration c_a (in gleichen Einheiten, versteht sich). Wenn Sie die y-Achse logarithmisch wählen, können Sie aus dem Abstand der Kurven direkt eine Aussage zu obiger Frage für jeden Zeitpunkt treffen.

- Für das VE-Wasser-Modell soll aus dem Verlauf der Leitfähigkeit die Transfergeschwindigkeit k bestimmt werden. Die Zeitbereiche über die gefittet wird, sollten dokumentiert sein. Wenn die Kurve der Leitfähigkeitsmessung Knicke aufweist, kann gegebenenfalls über mehrere kürzere Zeitabschnitte gefittet werden. Bestimmen sie für die entsprechenden Zeitbereiche auch Mittelwerte und Standardabweichungen der Wasserhöhe, der Mittleren Quadratischen Neigung mss, der Windgeschwindigkeit und aller anderen Größen, die Sie für wichtig zur Interpretation der Daten erachten.

- Die Vorauswertung des Spektren-Bildes der pH-Indikatormethode erfolgt mit dem Heurisko-Skript `Windmühle_Auswertung_Studenten.ws`. Die Zeitbereiche für die Mittelung der Referenzsprektren (Dunkelspektrum, Lampenspektrum, Säurespektrum, Basespektrum) können am Anfang des Skripts gemäß Ihren Messungen angegeben werden. Die Vorgehensweise ist schrittweise im Skript erläutert. Wenden Sie sich bei Unklarheiten an Ihren Betreuer. Verschaffen Sie sich einen Eindruck von der Qualität der Daten und wählen Sie einen oder mehrere geeignete Wellenlängenbereiche aus über die $\frac{[\mathrm{HI}]}{[\mathrm{I}^-]}$ gemittelt wird. Bei jeder Skript-Ausführung erhalten Sie die Ergebnisse in Form von mehreren Texttabellen, die Sie mit dem Programm Ihrer Wahl wie bei der Leitfähigkeitsmethode weiter auswerten können. Speichern oder Drucken Sie die Plots der Referenzspektren und der Absorbanz. Dokumentieren Sie die gewählten Zeitbereiche und Wellenlängen-Bins.

- Bestimmen Sie aus dem Verlauf von $\frac{[\mathrm{HI}]}{[\mathrm{I}^-]}$ die Transfergeschwindigkeit für verschiedene Zeitabschnitte des Evasionsexperiments, analog zum oben geschilderten Vorgehen bei der Auswertung der Leitfähigkeitsmethode. Beachten Sie die unterschiedlichen Zusammenhänge zwischen dem pH-Wert und der CO_2-Konzentration für die beiden Versuchsteile.

- Der Messfehler oder zeitliche Schwankungen aller relevanten Daten und deren Einfluss auf die Genauigkeit der ermittelten Transfergeschwindigkeiten sollte bestimmt werden.

- Interpretieren Sie Ihre Daten und gegebenenfalls Abweichungen in den Transfergeschwindigkeiten.

- Bereiten Sie die Diagramme (z.B. Referenzspekten, Zeitserien, ...) so auf, dass man leicht einen Überblick den Versuch erlangen kann und z.B. die Wahl der Zeitabschnitt für die Fits oder die Wahl des Wellenlängenbereichs für die Mittelung von $\frac{[HI]}{[I^-]}$ einfach nachvollziehbar sind.
- Sichern sie Ihre Endergebnisse und die Ausgabedateien des Skripts `Windmühle_Auswertung_Studenten.ws`.

Literatur

[1] S. Bartels, R. Karcher, and S. Nagel, editors. *Lexikon der Chemie, 2. Teil, Gest bis Pere*. Spektrum Akademischer Verlag, 2007.

[2] K. Degreif. *Untersuchungen zum Gasaustausch - Entwicklung und Applikation eines zeitlich aufgelösten Massenbilanzverfahrens*. Dissertation, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg, 2006.

[3] A. Dutzi. Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf den Gasaustausch. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg, 1985.

[4] N. M. Frew, E. J. Bock, W. R. McGillis, A. V. Karachintsev, T. Hara, T. Münsterer, and B. Jähne. Variation of air–water gas transfer with wind stress and surface viscoelasticity. In B. Jähne and E. C. Monahan, editors, *Air-water Gas Transfer, Selected Papers from the Third International Symposium on Air-Water Gas Transfer*, Hanau, 1995.

[5] J. Heusser and F. Feuerstein. Auswertung des Versuchs F54, durchgeführt am 28.11.2011, 2011.

[6] B. Jähne. *Zur Parametrisierung des Gasaustauschs mit Hilfe von Laborexperimenten*. Dissertation, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg, 1980. URL `http://d-nb.info/810123614`.

[7] B. Jähne, K. O. Münnich, and U. Siegenthaler. Measurements of gas exchange and momentum transfer in a circular wind-water tunnel. *Tellus*, 31:321–329, 1979.

[8] O. M. Phillips. *The Dynamics of the Upper Ocean*. Cambridge University Press, 2 edition, 1977. Windkanal-Bibliothek-Nr.: WK 117.

[9] J. Raven, K. Caldeira, H. Elderfield, O. Hoegh-Guldberg, P. S. Liss, U. Riebesell, S. J., C. Turley, and A. J. Watson. Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide - policy document 12/05, 2005.

[10] W. Roedel. *Physik unserer Umwelt: die Atmosphäre*. Springer-Verlag, 3rd edition, 2000. http://books.google.com/books?id=SD7p-lYBJQcC.

[11] R. Sander. Compilation of henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry (version 3), 1999. http://www.rolf-sander.net/henry/.

[12] S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. Averyt, M. Tignor, and H. Miller, editors. *IPPC-Report on Climate Change: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007. URL `http://www.ipcc.ch/`.

[13] R. Weber. Setup of a laser slope gauge for the measurement of wave slope distributions at the small circular wind wave facility. Bachelor thesis, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg, 2010. http://hci.iwr.uni-heidelberg.de/publications/dip/2010/Weber_Bachelorarbeit2010.pdf.

[14] R. E. Zeebe and D. A. Wolf-Gladrow. *CO_2 in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes*. Elsevier, 2001.